brary

MAY 25 1937

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

178. BAND HEFT 6 APRIL 1937

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

hysik.Chem.(A)

Inhalt.

Seite

K. L. Wolf und *H. Frahm*, Über ein Calorimeter zur Ausführung von Messungen an Flüssigkeiten großen Dampfdrucks. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 3. 37) 411

A. Stern und *Franziska Pruckner*, Zur Lichtabsorption der Imido-porphyrine. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 3. 37) 420

Y. Kauko und *A. Airola*, Über den p_H-Wert der Bezugslösungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 26. 2. 37) 437

A. L. Th. Moesveld, Über prinzipiell fehlerhafte Verfahren zur Feststellung der Nichtexistenz von Polymorphie. (Eingegangen am 3. 2. 37.) . . . 455

Bücherschau.

JORDAN, P., Anschauliche Quantentheorie 468
FRÖHLICH, H., Elektronentheorie der Metalle 470
GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie 471
GLOCKER, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlung unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde 471
CARRÉ, C., Die Porphyrine, ihr Nachweis, ihre Physiologie und Klinik 472
„British chemicals and their manufacturers 1937" 472
Eingegangene Bücher 472
Autorenregister von Band 178 474

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

J. Sakurada und *M. Taniguchi*, Über die Diffusion von heterodispersen Stoffen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 3. 37.)

Vladimir Majer, Über den Ladungsaustausch zwischen Thallo- und Thalliionen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 30. 3. 37.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen besondere Berechnung. Im Interesse des Bestellers ist es notwendig, eine Preisangabe für diese Extrasonderdrucke einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, dass eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen ist es Vorschrift, an den Beginn jeder Arbeit eine Zusammenfassung des Inhaltes und der Ergebnisse in Form eines Autorreferates zu stellen. Die Zusammenfassung am Ende der Arbeit soll wegfallen. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Fortsetzung: 3. Umschlagseite

Über ein Calorimeter zur Ausführung von Messungen an Flüssigkeiten großen Dampfdrucks.

Von

K. L. Wolf und **H. Frahm.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 37.)

Es wird ein isotherm arbeitendes Unterwasser-Metallblock-Calorimeter beschrieben, mit dem Mischungs- und Verdünnungswärmen, Reaktionswärmen, spezifische Wärmen und dergleichen an Flüssigkeiten großen Dampfdrucks mit großer Genauigkeit bei verschiedenen Temperaturen gemessen werden können.

Während genaue Messungen von Mischungs- und Verdampfungswärmen für wässrige Systeme in großer Zahl vorliegen, wurden genaue Bestimmungen dieser calorischen Größen für Flüssigkeiten großen Dampfdrucks — trotz der Bedeutung der Kenntnis gerade dieser Größen für grundlegende Fragen der allgemeinen Chemie — bisher kaum ausgeführt. Im folgenden wird nun ein in den letzten Jahren in unserem Laboratorium zu hoher Leistungsfähigkeit entwickeltes Calorimeter beschrieben, mit dem Messungen von Mischungs- und Lösungs-, Verdünnungs-, Reaktions- und wohl auch Verdampfungswärmen sowie von spezifischen Wärmen auch bei Verwendung von Flüssigkeiten großen Dampfdrucks mit großer Genauigkeit und bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt werden können.

Die an das Calorimeter (neben den allgemeinen Voraussetzungen calorimetrischer Messungen) zu stellenden Anforderungen waren — wenn wir die Bestimmung von Mischungs-, Verdünnungs- und Reaktionswärmen bei der Beschreibung in den Vordergrund rücken — die folgenden: Zwei zu mischende Flüssigkeiten mußten nach außen (und vor Auslösung des Mischungsvorgangs bzw. der Reaktion auch gegeneinander) völlig abgeschlossen sein, so daß Fehler durch Verdunsten (oder vorzeitiges Einsetzen der Reaktion) nicht entstehen konnten. Der Vorgang der Mischung mußte, nach Wärmeausgleich der ganzen Apparatur (Vorperiode) schnell und unter möglichster Vermeidung fremder Wärmeeffekte eingeleitet werden. Anschließend mußte eine gute Durchmischung und ein schneller Wärmeausgleich innerhalb des Calorimeters gewährleistet sein. Metallische Rührer und andere nach außen wärmeleitende Apparateteile mußten umgangen werden. Die infolge der beim Mischen auftretenden Dampf-

druckänderungen anzubringenden Korrekturen sollten möglichst klein sein und quantitativ erfaßt werden können.

Nach längeren Vorversuchen ergab sich, daß ein isotherm arbeitendes Unterwassermetallblockcalorimeter[1]) folgender Bauart den gestellten Anforderungen ausreichend Genüge tut: In einem System von äußeren Thermostaten (*I*, *D*, *C* und *B* in Fig. 1) befindet sich — ganz unter Wasser und gegen dieses durch ein durch Deckel, Gummiring und Überfallmutter (*D*, *C* und *B* in Fig. 2) wasserdicht abgeschlossenes, auf den Lagern *F* nach einer Seite hin periodisch bis zu 120° aus der senkrechten Lage schwenkbares Metallgefäß *A* (siehe Fig. 1) abgeschlossen — in einen Aluminiumblock (siehe Fig. 2) fest eingepaßt das Reaktionsgefäß (Mischgefäß). Von den zu mischenden Flüssigkeiten wird die eine unmittelbar in das Reaktionsgefäß eingewogen; die andere wird — ebenfalls in abgewogener Menge — in eine Glaskugel *G* eingeschmolzen in dem Gefäß durch ein Einsatzstück *Q* (drei um eine Mittelachse symmetrisch angeordnete „Flügel") in der aus Fig. 2 ersichtlichen Lage festgehalten. Der Mischungsvorgang wird dann, nachdem das ganze Calorimetersystem *A* unter ständigem Schwenken des Behälters *A* um die Lager *F* die durch den 50 Liter Wasser enthaltenden Thermostaten *B* (siehe Fig. 1) vorgegebene Meßtemperatur angenommen hat, durch mechanisches Zertrümmern von *G* eingeleitet und durch fortgesetztes Schütteln des Behälters *A* um die Lagerachse aufrechterhalten. Die Temperatur des aus Aluminiumblock und Reaktionsgefäß bestehenden Calorimeters wird während der Vor-, Haupt- und Nachperiode mit Hilfe von 20 hintereinandergeschalteten Thermoelementen bestimmt, deren thermokonstante Lötstellen in einem Kranz von 20 Bohrlöchern *E* (Fig. 2) verschiedener Tiefe über den Aluminiumblock verteilt sind, während die thermokonstanten Lötstellen in einer auf den Boden von *A* aufgesetzten Messingbuchse (*I* in Fig. 2) auf der konstanten Temperatur des das Calorimeter umgebenden Thermostaten *B* gehalten werden. Die gesuchte, auf die eingewogenen Substanzmengen bezogene Wärmemenge *Q* wird dann bei bekannter Wärmekapazität *H*

[1]) Eine kurze Beschreibung der ersten brauchbaren Konstruktion siehe: Wolf, K. L., Pahlke, H. und Wehage, K., Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 1, sowie Pahlke, H., Diss., Kiel 1935; die Meßgenauigkeit ist seitdem vervierfacht worden. Die hier beschriebene Ausführung des Calorimeters, das in der Werkstatt des Kieler Instituts und in der Werkstatt von K. Frahm in Rendsburg gebaut wurde, gestattet weiterhin die Messung der Temperaturabhängigkeit der zu messenden Wärmetönungen zwischen Zimmertemperatur und 60° C.

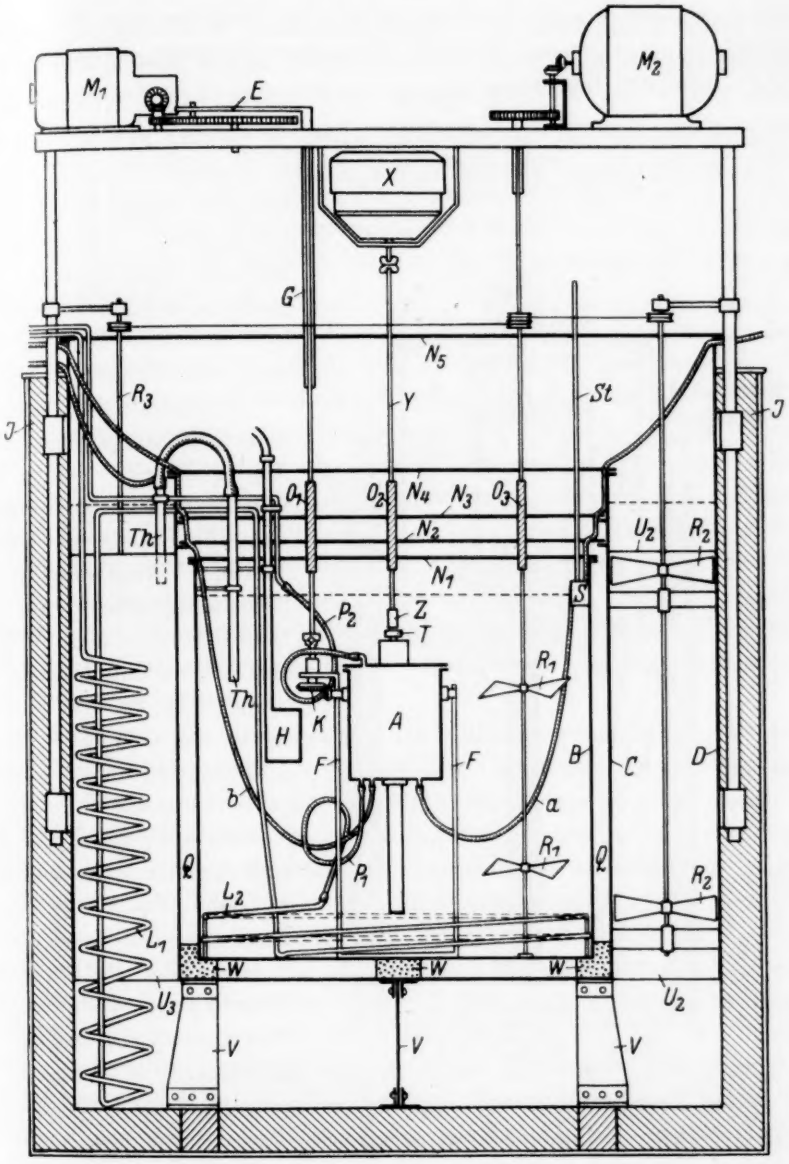


Fig. 1[1]). Maßstab 1 : 8.

[1]) Von den nicht im Text genannten Apparateteilen stellen dar: M_2 Motor für Rührer, R_2 und R_3 Rührer in den zylindrischen Röhren U_2 und U_3, p_1 und p_2 Gummischläuche für Luftstrom, a und b Gummischläuche mit Zuleitungen der

des Calorimeters auf Grund der infolge der Reaktion bzw. Mischung in diesem eingetretenen gesamten Temperaturänderung ΔT bestimmt auf Grund der Beziehung

$$Q = W \cdot \Delta T. \tag{1}$$

Genaue Bestimmung der Wärmekapazität W, exakte Festlegung des Temperatursprungs ΔT und Vorsorge dafür, daß in ΔT ausschließlich die durch die Reaktionswärme (Mischungswärme) hervorgerufenen Temperaturänderungen erfaßt werden, bestimmen dann die Meßgenauigkeit.

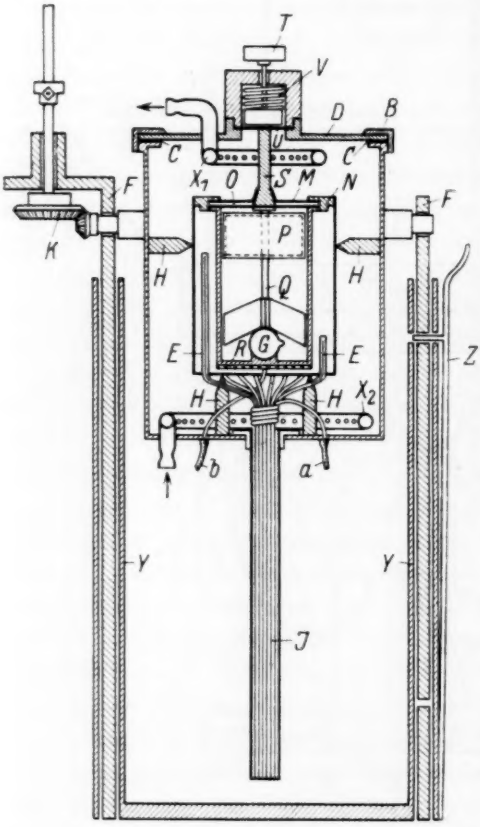


Fig. 2[1]). Maßstab 1 : 3.

1. Herstellung definierter Meßtemperatur und Ausschließung fremder Wärmegrößen. Nach Einwaage der Substanzen, luftdichtem Verschließen des Reaktionsgefäßes durch Deckel M, Zinnmembran O und Überfallmutter N (siehe Fig. 2) und Einsetzen des Gefäßes in den Aluminiumblock wird das beide wasserdicht umschließende Messinggefäß A über die Führungsschienen Y (siehe Fig. 2) in eine durch den Bolzen Z definierte Höhe unter dem Wasserspiegel des inneren Thermostaten (B in Fig. 1) gebracht.

Der Thermostat B ist umgeben von einem Kupfermantel (C in Fig. 1); dieser befindet sich seinerseits in einem durch den Kupfer-

Thermoelemente, W Korkunterlagen, V Messingverstrebungen, Q Luftschicht zwischen äußerem und innerem Thermostaten.

[1]) Von den im Text nicht genannten Teilen stellen dar: K Kegelräder zur Übertragung der Exzenterbewegung, V Messingfeder, U Gummimembran, H Hartgummispitzen, a und b Gummischläuche mit Zuleitungen der Thermoelemente.

mantel D begrenzten äußeren Thermostaten (200 Liter Wasser), der nach außen noch einmal durch eine Holzverkleidung mit Kieselgurfüllung (J in Fig. 1) gegen Wärmeabgabe geschützt ist. Ein System von Deckeln (N_1 bis N_5 in Fig. 1) verhüten Wärmeverluste des inneren Thermostaten durch Strahlung und Verdampfung. Alle metallischen Zuführungen sind, soweit sie in den Thermostaten B führen (G, Y und R_1 in Fig. 1) durch Hartgummizwischenstücke (O_1 bis O_3 in Fig. 1) unterbrochen, so daß auch Wärmeverluste durch metallische Leitung nicht auftreten können.

Der innere Thermostat B wird allein durch die Temperatur des ihn umschließenden äußeren, mit Heizkörpern, Regulatoren und Relais ausgestatteten Thermostatensystems auf der gewünschten Meßtemperatur gehalten. Ein Heizkörper H in B (siehe Fig. 1) dient lediglich zur Herstellung der ersten Temperaturangleichung. Die Feststellung des endgültigen Temperaturgleichgewichtes zwischen innerem und äußerem Thermostatensystems geschieht mit Hilfe einer Gruppe von zehn Thermoelementen, deren Lötstellen in die Metallbuchsen Th eingelagert sind. Das zur Messung dieser Thermospannung dienende Galvanometer ist so gewählt, daß es auf Grund seiner Empfindlichkeit eine Temperaturdifferenz von $^1/_{200}$ Grad noch nachzuweisen gestattet.

Nachdem die Temperatur des Calorimeterblocks durch die Heizplatte R (siehe Fig. 2) je nach der Größe des zu erwartenden Wärmeeffektes noch 0·1° bis 0·2° über[1]) die Temperatur des inneren Thermostaten B gebracht ist, wird die ganze Apparatur unter stetigem Kippen von A zur Aufnahme der Vorperiode 45 Minuten sich selbst überlassen; dann wird von einem Elektromagneten (X in Fig. 1) über die Stange Y (Fig. 1) ein leichter Schlag auf den Stempel T ausgeführt, der sich (siehe Fig. 2) über einen Hartgummistempel S und die Zinnmembran O auf den Halter Q überträgt, wodurch die Glaskugel G zertrümmert wird. Dies geschieht in der Art, daß im Augenblick senkrechter Stellung von A durch Einschalten des Elektromagneten X die Kippvorrichtung (Motor M_1 und Exzenter E in Fig. 1) für die Dauer der Ausführung des leichten Schlags ausgeschaltet wird, um unmittelbar darnach wieder zu arbeiten. Jetzt erfolgt durch weitere Galvanometerablesung in Abständen von je 15 Sekunden die Aufnahme von Haupt- und Nachperiode.

[1]) „Über", solange negative Wärmemengen auftreten.

2. Temperaturmessung. Querschnitte und Länge der zur Temperaturmessung im Calorimeter benutzten 20 Thermoelemente (Kupfer gegen Konstantan) sind so gewählt, daß bei möglichst geringem elektrischem Widerstand eine möglichst geringe Wärmeleitung zwischen den beiden Lötstellenserien gegeben ist (0·1 mm *Cu*; 0·4 mm Konstantan und ein Abstand von etwa 14 cm zwischen den „kalten" und „warmen" Lötstellen). Die beiden Lötstellenserien sind bei guter elektrischer Isolierung so in die Bohrlöcher *E* und die Buchse *J* (Fig. 2) eingebettet, daß möglichst guter Wärmeausgleich der Lötstellen mit ihrer Umgebung besteht. Der Thermostrom wird (bei einem Widerstand der Thermoelemente von zusammen etwa 25 Ohm) mit einem Galvanometer von 26·6 Ohm innerem Widerstand und einer Stromempfindlichkeit von $5{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$ A/mm (in 1 m Skalenabstand) gemessen. Die Ablesung erfolgt mit Fernrohr auf genau kreisförmiger Skala und kann (bei 1200 Skalenteilen) auf 0·1 Skalenteil genau geschätzt werden. Die Konstanz des Galvanometernullpunktes ist regelmäßig zu kontrollieren. Das Einschalten des Thermostromkreises erfolgt über den thermokraftfreien Schalter *S* (siehe Fig. 1), der sich im inneren Thermostaten *B* befindet und über die Hartgummistange *St* bedient wird[1]).

Die Verwendung von Thermoelementen bei der isothermen Calorimetrie setzt voraus, daß die eine Serie der Lötstellen auf hinreichend konstanter Temperatur gehalten werden kann. Das wurde erreicht durch Einbetten dieser Lötstellen in das bereits beschriebene, sehr thermokonstante Thermostatensystem und Herstellung eines hinreichenden Abstandes der thermokonstanten Lötstellen vom Calorimeterblock[2]).

3. Bestimmung der Wärmekapazität. Die Wärmekapazität W des Calorimeters setzt sich zusammen aus der des Aluminiumblocks, der des Reaktionsgefäßes und derjenigen der in diesem befindlichen, von Versuch zu Versuch nach Art und Menge wechselnden Flüssigkeiten. Sie kann also nicht durch einmalige Eichung ermittelt werden, es sei denn, daß man den Anteil der variablen Flüssigkeitsmengen rechnerisch aus den spezifischen Wärmen bestimmte, was wiederum die Kenntnis der spezifischen Wärmen der Flüssigkeitsgemenge voraussetzte. Solange nun — und das war bei unseren bisherigen Messungen immer der Fall — nur negative Wärmemengen auftreten[3]), kann

[1]) Näheres siehe in den Dissertationen von H. Pahlke (Kiel 1935) und H. Frahm (Würzburg. 1937). [2]) Eingehender bei H. Frahm, loc. cit. [3]) Dadurch, daß die Eichung bei Wärmezufuhr, die Messung aber bei Wärmeabgabe ge-

diese Schwierigkeit dadurch umgangen werden, daß unmittelbar nach jeder Messung — ohne daß an dem Temperaturgleichgewicht etwas geändert wird — durch Zufuhr elektrischer Energie geeicht wird, wobei die Skalenteile des Galvanometers direkt in „Calorien" geteilt werden, was zugleich den Vorteil bringt, daß eine besondere Eichung der Thermoelemente und die Beachtung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Thermostrombahn nicht benötigt werden. Die erforderliche Energiezufuhr geschieht mit einem kleinen Heizwiderstand (R in Fig. 2) von etwa 90 Ohm Widerstand. Die Bestimmung der Zeitdauer des Stromschlusses, der Größe des Heizwiderstandes und der Heizspannung (etwa 8 Volt) geschah auf je 0·01% genau.

4. Korrektion des Wärmeaustausches. Alle Berechnungen für den Wärmeausgleich werden nach Roth[1]) ausgeführt, indem mit Hilfe der Gangänderung für jedes Ableseintervall der Hauptperiode der Gang ermittelt wird. Die Konstanz der Gangänderung, die ein Maß für die Güte des Calorimeters gibt, wird beständig geprüft und überwacht. Hinreichende Konstanz (1 bis 2%) der Gangänderung wurde erst erreicht, nachdem nach dem Vorgehen von Roth ein thermokonstanter Luftstrom am Calorimeter vorbeigeleitet werden konnte (durch die mit Düsen versehenen Ringe X_1 und X_2 in Fig. 2; temperiert wird der Luftstrom vorher durch Durchleiten durch die *Cu*-Spiralen L_1 und L_2 in Fig. 1). Durch diese Maßnahme wird zwar die Größe der Gangänderung verdoppelt, ihre Konstanz aber um ein Zehnfaches verbessert, so daß insgesamt eine wesentliche Verbesserung der Berechnung des Wärmeausgleichs erreicht wird. Daß die Größe der Gangänderung und somit die korrigierte Wärmetönung unabhängig von der Länge der Nachperioden sind, möge an Hand einer Eichmessung Tabelle 1 (S. 418) zeigen.

5. Weitere Korrekturen. An den so erhaltenen Wärmemengen sind, wenn tatsächlich die Reaktionswärme allein ermittelt werden soll, noch einige weitere Korrekturen anzubringen.

a) Es ist die kleine, bei der Zertrümmerung der Glaskugel frei werdende Wärmemenge in Abzug zu bringen. Sie wurde aus Leermessungen zu 0·5 bis 0·6 Skalenteilen oder etwa 0·0002° oder 0·02 cal bestimmt. Da dieser Wert bei Verwendung der gleichen Glassorte

schieht, können die Absolutwerte mit einem die Relativgenauigkeit überschreitenden Fehler behaftet werden, der nach Untersuchungen von W. A. Roth (Thermochemie, Sammlung Göschen) aber 1% nicht übersteigen dürfte.

[1]) Roth, W. A., Thermochemie, Sammlung Göschen. Berlin 1930.

Tabelle 1.

Nr.	1. Abstrich			2. Abstrich		
	Anzahl der Intervalle[1])	Spezifische Gangänderung[2])	Wärmekapazität cal	Anzahl der Intervalle[1])	Spezifische Gangänderung[2])	Wärmekapazität cal
		0·00			0·00	
1	20	587	101·8	30	577	101·9
2	21	565	101·8	31	557	101·9
3	23	545	102·0	33	539	102·1
4	22	567	101·6	32	554	101·7
5	22	576	102·1	32	566	102·1
6	21	531	102·0	32	528	102·0
7	24	541	102·1	34	537	102·1
		Mittelwert:	101·9 ± 0·3		Mittelwert:	102·0 ± 0·2

nicht sehr stark schwankt und da die Meßwerte im allgemeinen 5 cal nicht unterschreiten, werden die Meßfehler durch Einsetzen des gleichbleibenden Wertes von 0·02 cal nicht vergrößert.

b) Eine weitere Korrektur erfordern die beim Mischen auftretenden Dampfdruckänderungen bzw. der damit verbundene Wärmevorgang. Daß diese Korrekturen möglichst gering bleiben, wird zunächst dadurch erreicht, daß der je nach der Menge der zur Messung verwandten Flüssigkeiten verschieden große Dampfraum im Reaktionsgefäß durch Einsetzen von Metallhohlkörpern P (siehe Fig. 2) jeweils möglichst klein gehalten wird. Die zur Berechnung der dann noch verbleibenden kleinen Korrekturen erforderlichen Daten werden auf Grund der Kenntnis der Verdampfungswärmen, der Dampfdrucke der Flüssigkeitsgemische[3]) und der mit Dampf zu sättigenden Räume ermittelt. Sie betrugen bei der Bestimmung der Mischungswärmen für Mischungen von Alkoholen mit Kohlenwasserstoffen, CS_2 und CCl_4 sowie der Kohlenwasserstoffe untereinander je nach Dampfdruck und Mengenverhältnis zwischen 0·5 und 5% des gesamten Wärmeeffektes[4]), so daß Ungenauigkeiten von einigen Prozenten in der Bestimmung der Korrektur in die zumessenden Wärmemengen sehr unempfindlich eingehen.

c) Bei Messungen von spezifischen Wärmen und Verdampfungswärmen entfallen die unter a) und b) genannten Korrekturen. Anstatt

[1]) Intervalle der Hauptperiode. [2]) Ableseintervall 15 sec. [3]) Die Dampfdrucke der Gemische müssen eigens bestimmt werden (siehe E. Steurer, demnächst erscheinende Dissertation). [4]) Bei großer Verdünnung eines Mischungspartners bleibt die Korrektur im allgemeinen unterhalb von 1% des gesamten Wärmeeffektes.

dessen sind bei diesen Messungen die durch die absolute Eichung der Thermoelemente bzw. durch die Volumbestimmung entstehenden Fehler zu beachten.

6. Meßgenauigkeit und Verwendbarkeit. Die mit der Apparatur bei der Bestimmung von Mischungs-, Verdünnungs- und Reaktionswärmen zu erreichende Meßgenauigkeit ist aus Tabelle 2 zu ersehen, die zeigt, daß hier die durch die Apparatur selbst gegebene Fehlergrenze im allgemeinen unterhalb von $2\,‰$ gehalten werden kann. Bei der Messung kleiner Wärmetönungen, wie sie etwa beim Mischen von Methanol mit Äthanol beobachtet werden, werden unter Umständen die durch die Ungenauigkeit der Dampfdruckkorrektur (siehe oben 5b), bei großer Verdünnung eines Mischungspartners die Wägefehler entscheidend. Bei der Messung von spezifischen Wärmen ist bei Bestimmung der Meßgenauigkeit auf die Genauigkeit der unter 5c genannten Größen zu achten.

Tabelle 2.

Fehlerquellen	Verursachter Fehler
1. Calorimeterfehler:	
Gangänderung und Temperaturkorrektion	0·1 %
2. Galvanometerfehler:	
Ablesegenauigkeit	0·1 %
Nullpunktskonstanz	0·05%
Alinearität des Ausschlags	$<$0·01%
3. Bestimmung der elektrischen Eichenergie	
(Spannung)^2	0·02%
Widerstand	0·01%
Zeit	0·01%
Maximaler Fehler:	0·3 %

Das Calorimeter hat sich bei der Bestimmung von Mischungs- und Verdünnungswärmen im Temperaturbereich von 20° bis 50° C bestens bewährt[1]). Über seine Brauchbarkeit bei der Messung von spezifischen Wärmen und Verdampfungswärmen wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.

[1]) Siehe hierzu: Frahm, H., Diss., Würzburg 1937 und Wolf, K. L., Frahm, H. und Harms, H., Z. physik. Chem. (B) **36** (1937).

Würzburg, Physikal.-chem. Abt. des chem. Instituts der Universität.

Zur Lichtabsorption der Imido-porphyrine[1]).

Von

A. Stern und **Franziska Pruckner.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 3. 37.)

Ausgehend von der Lichtabsorption des Ätioporphyrins wurde der Einfluß, der durch Einführen von einer bzw. zwei und vier $C{=}N$-Gruppen ins 16-atomige Ringsystem der Porphyrine auf dieselbe hervorgerufen wird, näher untersucht. Man gelangt so formal zu den Imido-porphyrinen, welche je nach der Anzahl der ins Ringsystem eingebauten $C{=}N$-Gruppen neue Typen von Farbstoffen darstellen (Monoimido-, Diimido- und Tetraimido-porphyrine). Die Lichtabsorption dieser Imido-porphyrine ist gegenüber derjenigen der zugrunde liegenden Porphyrine stark verändert. Vor allem wird die Bande I und III der Absorptionsspektren dieser Körper wesentlich erhöht und es zeigt sich, daß die Rotbande in direkter Beziehung zu diesen $C{=}N$-Gruppen steht, da sie mit steigender Anzahl von $C{=}N$-Gruppen stets um den praktisch gleichen Betrag wächst. Es kann so aus der Höhe dieser Bande I auf die Anzahl der $C{=}N$-Gruppen im Ringsystem geschlossen werden. Ferner zeigte sich, daß bei diesen Imido-porphyrinen ähnliche Regelmäßigkeiten in bezug auf die Wirkung der Substitution und den Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Lichtabsorption bestehen wie in der Porphyrinreihe. Die Ursache der Erhöhung der Banden I und III der Absorptionsspektren wird diskutiert und weiterhin die Farbkurve des Tetraimido-ätioporphyrins mit der des Phthalocyanins verglichen.

Die von H. Fischer erstmalig synthetisierten Imido-porphyrine sind wie die Porphyrine, Farbstoffe, denen ein Ringsystem mit 16 Atomen zugrunde liegt. Gegenüber den Porphyrinen besteht lediglich der Unterschied, daß die die vier Pyrrolkerne des Porphinsystems verbindenden Methingruppen (α, β, γ, δ)[2]) teilweise oder ganz durch tertiäre Stickstoffatome ersetzt sind. Es sind so vier Typen von Imido-porphyrinen möglich, je nachdem wie viele Methingruppen des Porphinsystems durch tertiäre Stickstoffatome ersetzt worden sind, Mono-, Di-, Tri- und Tetraimido-porphyrine. Jeder dieser Typen stellt eine neue Klasse von Farbstoffen dar, die in den acht β-Stellungen des jeweils zugrunde liegenden Systems verschiedenartig substituiert sein können. Nachdem neuerdings von F. Endermann[3]) auch ein

[1]) I. Mitteilung. [2]) Bezüglich der Struktur des Porphinsystems verweisen wir auf die Fig. 8 der IV. Mitteilung, über die Lichtabsorption der Porphyrine (Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 429. [3]) Endermann, F., unveröffentlicht.

Tetraimido-porphyrin synthetisiert wurde sind nun alle Typen mit Ausnahme dem eines Triimido-porphyrins bekannt.

Die Lichtabsorption einiger solcher Imido-porphyrine haben wir bereits in Verbindung mit der der entsprechenden Porphyrine beschrieben[1]). Durch die neuerdings erfolgte Synthese eines Tetraimido-porphyrins ist es nun möglich die Veränderung, welche die Lichtabsorption des Porphinsystems durch die Einführung von einem bis vier Stickstoffatomen an Stelle der Methingruppen erfährt, systematisch zu verfolgen. Dadurch wird es dann gelingen die entsprechenden Absorptionsbanden der Spektren dieser vier verschiedenen heterocyclischen, 16-atomigen Ringsysteme mit einander und gleichzeitig mit denen des Porphinsystems zu vergleichen. Weiterhin ist die Kenntnis des Einflusses verschiedenartiger Substitution in den β-Stellungen jeweils innerhalb der verschiedenen Ringsysteme dieser Farbstoffklassen auf die Lichtabsorption von besonderem Interesse, um so mehr als man z. B. formal durch Anlagerung von Benzolkernen an die β-Stellungen (1-2, 3-4, 5-6, 7-8) des Tetraimido-porphinsystems (Formel 1) zu den Phthalocyaninen gelangt, wieder einer neuen Farbstoffklasse, deren Konstitution von R. P. Linstead[2]) aufgeklärt wurde. Ausgehend von der Lichtabsorption des den Phthalocyaninen formal zugrunde liegenden Tetraimido-porphinsystems ist dann die Möglichkeit gegeben ganz allgemein einen Einblick in die verwandtschaftlichen Beziehungen dieser Farbstoffklassen mit 16-atomigen Ringsystemen vom Standpunkt der Lichtabsorption zu gewinnen, deren wichtigste Vertreter, die Porphyrine des Blutfarbstoffes und die Chlorine bzw. Phorbine des Chlorophylls wir bereits eingehend in dieser Richtung untersucht haben[3]). Dabei werden noch weitere Erkenntnisse über die Wirkung verschiedenartiger Chromophore in verschiedener Bindungsanordnung auf die Lichtabsorption gewonnen werden, welche für die Spektroskopie allgemeines Interesse besitzen.

Um die Spektren dieser Imido-porphyrine besser vergleichen zu können haben wir sie im gleichen Lösungsmittel gemessen und zwar in Pyridin in dem alle Imido-porphyrine sehr gut löslich sind[4]). Wir haben zunächst die Imido-ätioporphyrine untersucht, also Imido-porphyrine, die nur mit Methyl- und Äthylgruppen substituiert sind.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 433; **177** (1936) 67. [2]) Linstead, R. P., J. chem. Soc. London **1934**, 1036. [3]) Letzte Mitteilung: Z. physik. Chem. (A) **178** (1937) 161. [4]) In Dioxan sind nur einige Imido-porphyrine löslich.

Tabelle 1. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Maxima einiger Imido-porphyrine (in Pyridin).

Nr.	Substanz	I Maximum		Ia Maximum		Ib Maximum		II Maximum		III Maximum		IV Maximum			
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1	Tetraimido-ätioporphyrin	624	8·113	599	0·958	(586	0·849)	573	1·863	556	4·732	526	1·489	(517	1·230)
2	Tetraimido-ätioporphyrin (in Chinolin)	627	6·575	602	0·728	(584	0·940)	(573)	(1·900)	560	3·873				
3	β,δ-Diimido-ätioporphyrin II	620	4·705	—	—	—	—	569	0·758	543	2·780				
4	Monoimido-ätioporphyrin II	610	2·623	588	0·316	—	—	560	0·891	534	2·400	501	0·760		
5	Monoimido-ätioporphyrin II (in Dioxan)	610	2·713	586	0·324	—	—	560	0·901	532	2·510	500	0·797		
6	Ätioporphyrin II	619	0·461	596	0·234	—	—	566	0·648	529	0·930	497	1·307		
7	β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester (Dioxan)	619	5·153	595	0·485	—	—	567	0·668	528	1·000	496·5	1·463		

Zu einem geeigneten Vergleich der in Pyridin gemessenen Absorptionsspektren der Imido-ätioporphyrine mit dem des zugrunde liegenden Ätioporphyrins haben wir auch dieses nochmals in Pyridin bestimmt, da wir seine Absorption bisher nur in Dioxan gemessen hatten. Vergleicht man das Spektrum von Ätioporphyrin II in Pyridin (Tabelle 1, Nr. 6) mit seinem Absorptionsspektrum in Dioxan[1]), so zeigt sich eine nur geringe Verschiedenheit der beiden Spektren sowohl in der Lage als auch in den molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima. Diesen geringen Einfluß verschiedener Lösungsmittel auf die Lichtabsorption der gewöhnlichen Porphyrine haben wir an mehreren Beispielen bereits gezeigt[2]).

Ersetzt man eine Methingruppe dieses Ätioporphyrin II durch

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345, Tabelle 2, Nr. 2. [2]) U. a.: Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 42.

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten und Lage der Minima einiger Imido-porphyrine (in Pyridin).

Nr.	Substanz	I Minimum		II Minimum		III Minimum		IV Minimum	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1	Tetraimido-ätioporphyrin . .	605	0·826	590	0·690				
2	Tetraimido-ätioporphyrin (in Chinolin)	608	0·685	590	0·678				
3	β, δ-Diimido-ätioporphyrin II	—	—	588	0·352	562	0·647		
4	Monoimido-ätioporphyrin II .	592	0·306	582	0·266	550	0·490	514	0·712
5	Monoimido-ätioporphyrin II (in Dioxan)	592	0·267	580	0·252	549	0·445	511	0·680
6	Ätioporphyrin II	603	0·110	590	0·163	550	0·208	515	0·372
7	β, δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester	599	0·465	588	0·414	560	0·672		

Tabelle 3. Molare Extinktionszoeffizienten und Lage der Maxima einiger Imido-porphyrine im Ultraviolett.

Nr.	Substanz	Maximum	
		λ in mμ	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$
1	Tetraimido-ätioporphyrin (in Pyridin)	340	9·66
2	β, δ-Diimido-ätioporphyrin II (in Pyridin)	375	14·4
3	Monoimido-ätioporphyrin II (in Dioxan)	376	11·5
4	Ätioporphyrin II (in Dioxan)	398	11·2
5	$\beta\,\delta$-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylester (in Dioxan)	375	10·2

ein tertiäres Stickstoffatom, so erhält man das von H. Fischer und W. Friedrich[1]) zuerst synthetisierte Monoimido-ätioporphyrin II, ein Porphyrin, dem das Mono-imidoporphinsystem zugrunde liegt.

Durch die so neu entstandene $C{=}N$-Gruppe im 16-atomigen Ringsystem des Porphinsystems[2]) wird die Absorption stark verändert. Vergleicht man die Absorptionskurve von Ätioporphyrin II mit der von Monoimido-ätioporphyrin II (Fig. 1) so zeigt sich zunächst, daß beide Spektren noch die gleiche Anzahl von Banden besitzen, nämlich vier und die kleine von uns mit Ia bezeichnete Bande. Die Bandenmaxima des Monimido-ätioporphyrins sind gegenüber denen des Ätioporphyrins teilweise nach Blau und Rot ver-

[1]) Fischer, H. und Friedrich, W., Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 155.

[2]) Bezüglich der Konstitutionsformel des Monoimido-ätioporphyrins siehe loc. cit., S. 155, Fig. 5.

schoben und zwar Bande I um 9 mμ, Ia um 8 mμ, II um 6 mμ nach Blau, Bande III dagegen um 5 mμ und Bande IV um 4 mμ nach Rot. Grundsätzlich verändert sind die molaren Extinktionskoeffizienten der Bandenmaxima durch den Einfluß der einen, in der Gesamtkonjugation des Porphinsystems neu entstandenen $C=N$-

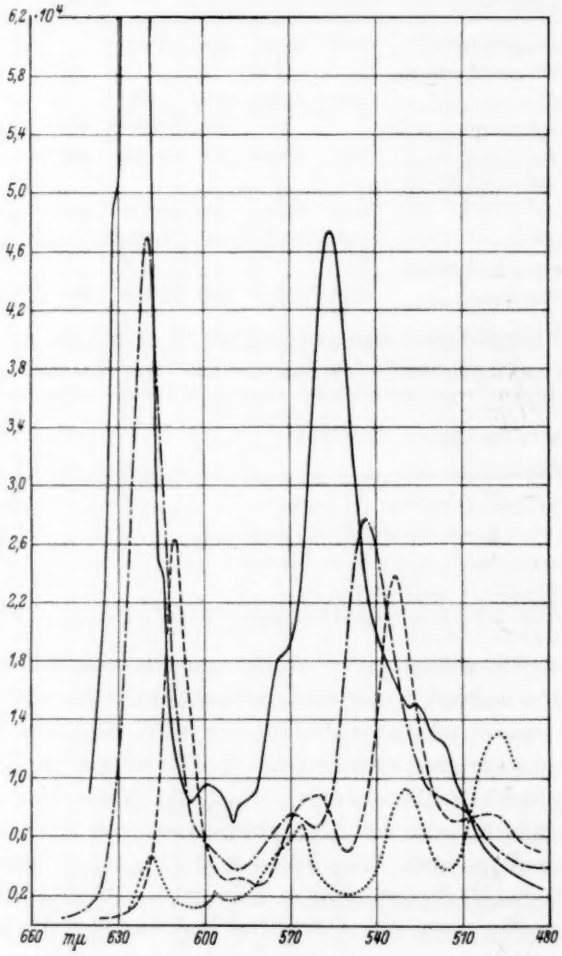


Fig. 1.

——— Tetraimido-ätioporphyrin
– – – – β, δ-Diimido-ätioporphyrin II
– – – – Monoimido-ätioporphyrin II
····· Ätioporphyrin II

in Pyridin.

Gruppe. Die Bande I hat sich um $2{\cdot}162 \cdot 10^4$ und die Bande III um $1{\cdot}470 \cdot 10^4$ erhöht, während Bande IV sich um $0{\cdot}547 \cdot 10^4$ erniedrigt hat. Außerdem ist Bande IV bedeutend flacher geworden (Fig. 1).

Das gleiche Bild ergibt sich, wie wir schon früher berichteten[1]), wenn man die beiden Absorptionsspektren der Dioxanlösungen des Ätioporphyrins und des Monoimido-ätioporphyrins miteinander vergleicht.

Auch beim Monoimido-ätioporphyrin ist, solange eben keine besonderen polaren Gruppen auftreten, der Einfluß des Lösungsmittels gering wie der Vergleich der Absorptionsspektren in Pyridin und Dioxan zeigt.

Wird eine zweite Methingruppe im Monoimido-porphinsystem durch tertiären Stickstoff ersetzt und zwar gegenüberliegend (β, δ) so kommt man zum β,δ-Diimido-porphinsystem[2]). Körper dieser Farbstoffklasse wurden von H. Fischer, H. W. Haberland und A. Müller[3]) und von H. Fischer und W. Metzger[4]) synthetisiert.

Vergleicht man nun die Absorptionskurve des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II mit der von Monoimido-ätioporphyrin II so zeigt sich, daß durch den Eintritt einer zweiten $C{=}N$-Gruppe in das Ringsystem des Monoimido-ätioporphyrins eine Rotverschiebung der Bandenmaxima hervorgerufen wird und zwar Bande I um 10 mμ, Bande II und Bande III um je 9 mμ. Die Bande Ia ist vollkommen verschwunden und die Bande IV ist derart verwaschen, daß ihr Maximum nur ungenau angegeben werden kann (etwa 510 mμ). Durch den Einfluß dieser zweiten $C{=}N$-Gruppe im Ringsystem des β,δ-Diimido-porphinsystems hat sich die Bande I gegenüber der im Absorptionsspektrum des Monoimido-porphinsystems noch weiter erhöht und zwar um $2{\cdot}082 \cdot 10^4$, ebenso die Bande III, jedoch nur um $0{\cdot}380 \cdot 10^4$ (Fig. 1).

Der Vergleich der Absorptionskurve des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II mit der von Ätioporphyrin II zeigt, daß die Rotbande I nahezu an gleicher Stelle geblieben ist (nur um 1 mμ nach Rot verschoben), während Bande II um 3 mμ und Bande III um 14 mμ nach

[1]) Z. physik. Chem. **177** (1936) 72, Fig. 12. [2]) Bei den Diimido-porphinen sind wieder zwei Ringsysteme möglich, ein solches bei dem die beiden Stickstoffatome gegenüberliegen, z. B. β, ϑ oder α, γ und eines bei dem sie an ein und denselben Kern angrenzen (z. B. α, β). Letzteres ist noch nicht bekannt. [3]) Fischer, H., Haberland, H. W. und Müller, A., Liebigs Ann. Chem. **521** (1935) 122. [4]) Fischer, H. und Metzger, W., Liebigs Ann. Chem. **527** (1936) 26.

Rot verschoben worden ist (Fig. 1). Ähnliches ist zu beobachten, wenn man die Absorptionskurve des von uns bereits früher untersuchten β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters mit der des ihm zugrunde liegenden Koproporphyrin-II-tetramethylesters vergleicht[1]).

Während die Absorptionskurve des β,δ-Diimido-ätioporphyrins die kleine Bande Ia des Absorptionsspektrums des zugrunde liegenden Porphyrins nicht mehr erkennen läßt, ist sie im Absorptionsspektrum des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters noch gut ausgeprägt und liegt an gleicher Stelle wie die des zugrunde liegenden Koproporphyrin-II-tetramethylesters. Das Verschwinden dieser kleinen Bande Ia im Absorptionsspektrum des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II steht demnach nicht mit der Veränderung des Porphinsystems durch den Eintritt dieser zwei $C{=}N$-Gruppen in β,δ-Stellung zum β,δ-Diimido-porphinsystem in Beziehung, sondern ist durch die verschiedene Substitution in β-Stellungen des β,δ-Diimido-porphinsystems bedingt, in Analogie zu derartigen Erscheinungen in der Porphyrinreihe. Dort verschwindet diese kleine Bande Ia wie wir zeigten[2]), in den Absorptionsspektren solcher Derivate, die in den Seitenstellungen des Porphinsystems besondere chromophore Gruppen besitzen. Die außerordentliche Veränderung der Bande IV dagegen, die in den Absorptionsspektren aller β,δ-Diimido-porphyrine in gleicher Weise sehr stark verwaschen ist, ist durch die Veränderung des Porphinsystems durch die beiden tertiären Stickstoffatome bedingt.

Wie in der Porphyrinreihe ist die Lichtabsorption im Monoimido- und im β,δ-Diimido-porphinsystem bei Oktasubstitution nur wenig beeinflußt, wenn man die β-Stellungen des entsprechenden Systems mit solchen Gruppen substituiert, die keine Chromophore sind[3]). Die Lage der Maxima und deren molare Extinktionskoeffizienten werden nur wenig verändert. Wir haben dies bereits quantitativ am Beispiel des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters und des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II gezeigt, deren Absorptionskurven nur relativ wenig voneinander abweichen[4]).

Ganz allgemein kann man also feststellen, daß bei den Absorptionsspektren der Monoimido-porphine und der Diimido-porphine die

[1]) Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 433, Fig. 13. [2]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 337. [3]) Gruppen wie: CH_3, C_2H_5, $CH_2CH_2COOCH_3$, Methylmalonsäureestergruppen usw. [4]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 70, Fig. 11. Dasselbe gilt für die Spektren im Ultraviolett.

gleichen Regelmäßigkeiten gelten wie bei den Absorptionsspektren der Porphyrine. Sie besitzen im Sichtbaren die gleiche Anzahl von Banden und die Beeinflussung durch Substitution in den β-Stellungen dieser drei Ringsysteme ist ganz ähnlich und im allgemeinen als gering zu bezeichnen, soweit es sich dabei nicht um besondere chromophore Substituenten handelt. Auch der Einfluß verschiedener organischer Lösungsmittel auf die Lichtabsorption dieser Ringsysteme ist relativ klein. Hervorragende Unterschiede bestehen aber in den Intensitäten der entsprechenden Banden der Spektren dieser drei Ringsysteme. Die $C=N$-Gruppe erweist sich im Porphinringsystem als eine sehr stark chromophore Gruppe und zwar sind es besonders die Banden I und III der fünfbandigen Spektren dieser Ringsysteme, welche durch sie wesentlich erhöht werden. Dabei ist zu bemerken, daß die Bande I dieser Absorptionsspektren in besonderer Beziehung zu dieser $C=N$-Gruppe steht. Setzt man den chromophoren Einfluß einer die vier Pyrrolkerne des Porphinsystems verbindenden $C=C$-Gruppe gleich Null, so ergibt sich für die Erhöhung der Rotbande I durch den Eintritt einer $C=N$-Gruppe an deren Stelle eine Erhöhung von $2{\cdot}162 \cdot 10^4$.

Durch Einführen einer zweiten $C=N$-Gruppe an Stelle einer zweiten solchen $C=C$-Gruppe (β,δ-Diimido-porphinsystem) tritt eine weitere Erhöhung der Rotbande I um $2{\cdot}082 \cdot 10^4$ in Erscheinung, also praktisch um den gleichen Betrag wie bei der Einführung der ersten $C=N$-Gruppe. Es zeigt sich also, daß die Zunahme der Erhöhung der Rotbande durch die $C=N$-Gruppe nahezu additiv ist und der Wert für die Erhöhung der Rotbande I je einer $C=N$-Gruppe im Mittel zunächst $2{\cdot}12 \cdot 10^4$ beträgt. Bei der Bande III, welche ebenfalls durch Einführen von $C=N$-Gruppen ins Porphinsystem eine Zunahme ihrer Höhe erfährt, ist eine solche Regelmäßigkeit nicht festzustellen.

Durch Einführen einer $C=N$-Gruppe ins Porphinringsystem tritt eine Blauverschiebung der Rotbande I auf (um etwa 9 mμ), während durch Einführen einer zweiten $C=N$-Gruppe (und zwar in β,δ-Stellung) eine Rotverschiebung um nahezu den gleichen Betrag (etwa 10 mμ) erfolgt, so daß die Rotbande des β,δ-Diimido-porphinsystems wieder an gleicher Stelle erscheint wie die im zugrunde liegenden Porphinsystem.

Die Bande IV des Porphinspektrums wird durch Einführen einer $C=N$-Gruppe erniedrigt und verbreitert. Durch eine zweite $C=N$-

Gruppe verschwindet sie nahezu ganz in der Bande III und ihre Anwesenheit ist nur noch durch eine Ausbuchtung des absteigenden Kurvenzweiges der Bande III zu erkennen.

Durch Einführen einer dritten $C=N$-Gruppe an Stelle einer $C=C$-Gruppe im Ringsystem des β,δ-Diimido-ätioporphyrins würde man formal zum Triimido-ätioporphyrin gelangen. Diese Triimidoporphyrine sind bis jetzt noch nicht bekannt. Allein auf Grund der erwähnten Regelmäßigkeiten läßt sich bereits sagen, daß die Rotbande des Absorptionsspektrums dieses Triimido-ätioporphyrins gegenüber der des β,δ-Diimido-ätioporphyrins gering nach Blau verschoben und ihr Betrag um $2{\cdot}12\cdot10^4$ erhöht sein müßte, also einen Wert von etwa $6{\cdot}8\cdot10^4$ erreichen wird.

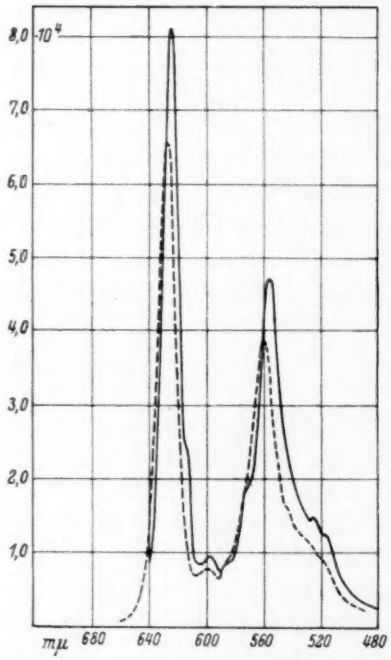


Fig. 2. Tetraimido-ätioporphyrin
——— in Pyridin.
- - - - in Chinolin.

Das Tetraimido-ätioporphyrin jedoch ist bekannt. Sein Absorptionsspektrum ist von besonderem Interesse und wir haben es in Pyridin und in Chinolin bestimmt (Fig. 2). Vergleicht man das Absorptionsspektrum des Tetraimido-ätioporphyrins mit dem des zugrunde liegenden Ätioporphyrins (Fig. 1), so zeigt sich, daß es stark verändert ist, obwohl in ihm offenbar alle fünf Banden des Porphinsystems wiederzufinden sind. Die Rotbande I ist durch den Einfluß der vier $C=N$-Gruppen um nur 5 mμ, Bande Ia um 3 mμ, Bande II um 7 mμ und Bande III um 27 mμ nach Rot verschoben worden. Banden I und III sind wie zu erwarten wieder sehr stark erhöht.

Die Rotbande I hat eine Höhe von $8{\cdot}11\cdot10^4$. Auf Grund der gezeigten, näherungsweisen Additivität war ein Wert von $8{\cdot}9\cdot10^4$ zu erwarten. Daß dieser Wert nicht ganz erreicht wird ist verständlich, da eine derartige „Additivität" nie so streng gilt, vor allem aber weil das gemessene Tetraimido-ätioporphyrin noch ein Gemisch mehrerer

Isomerer darstellt, wie dies durch die Art der Synthese bedingt und zu erwarten ist und bis jetzt infolge deren geringer Löslichkeitsverschiedenheit in Salzsäure nicht getrennt werden konnte. Trotzdem stimmt dieser Wert relativ gut mit dem theoretischen Wert überein und es ist damit gezeigt, daß tatsächlich dieser „chromophore Wert" der $C=N$-Gruppe sich in der Rotbande I dieser Spektren näherungsweise additiv ausdrückt und damit durch Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten der Rotbande I in diesen Systemen die Anzahl der $C=N$-Gruppen im Ringsystem festgestellt werden kann. Weiter ist daraus ersichtlich, daß die vier möglichen isomeren Tetraimido-ätioporphyrine in den molaren Extinktionskoeffizienten ihrer Bandenmaxima nicht sehr verschieden sind, eine Tatsache, die wieder vollkommen mit der bei den Absorptionsspektren isomerer Porphyrine (z. B. Ätioporphyrinen)[1]) gefundenen übereinstimmt. Auch hier ist innerhalb der vier isomeren Tetraimido-ätioporphyrine eine Verschiebung der Bandenmaxima nicht zu erwarten, vielmehr werden wie bei den isomeren Porphyrinen sich die Bandenmaxima der Isomeren an gleicher Stelle befinden.

Die Erhöhung der Bande III mit steigender Anzahl von $C=N$-Gruppen zeigt zunächst keine Regelmäßigkeit. Im Absorptionsspektrum des Tetraimido-ätioporphyrins sind noch zwei neue Banden, wenn auch nur wenig ausgeprägt, festzustellen. Die eine liegt zwischen Bande Ia und Bande II bei etwa 586 mμ (in Tabelle 1 mit Ib bezeichnet). Am nach Blau absteigenden Kurvenzweig der Bande III befinden sich zwei schwach ausgeprägte Banden von denen eine der Bande IV des Porphinspektrums entsprechen muß. Welche von beiden ihr entspricht, ist fraglich; wahrscheinlich die bei 526 mμ liegende. Jedenfalls steht fest, daß durch den Einfluß der vier $C=N$-Gruppen im Porphinringsystem die Bande IV seines Absorptionsspektrums noch mehr mit der an der Basis stark verbreiterten Bande III verwächst, als dies bei den Absorptionsspektren der β,δ-Diimido-porphyrine der Fall ist. In ähnlicher Weise wurde die Bande II des Porphinsystems im Absorptionsspektrum des Tetraimido-porphyrins in die breite Basis der Bande III mit aufgenommen. Sie ist am nach Rot absteigenden Kurvenzweig nur mehr als eine immerhin deutliche Ausbuchtung zu erkennen.

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 345. Die Unterschiede der molaren Extinktionskoeffizienten der isomeren Ätioporphyrine sind gering, jedoch eindeutig und können in manchen Fällen zur Unterscheidung der Isomeren herangezogen werden.

Hervorzuheben ist, daß die Rotbande I des Absorptionsspektrums des Tetraimido-ätioporphyrins eine außerordentlich schmale Bande darstellt, deren Halbwertsbreite etwa 410 cm^{-1} beträgt. Derart schmale Banden sind bis jetzt nur bei den Chlorinen und den hier beschriebenen Farbstoffklassen festgestellt worden[1]). Die Frequenzabstände der beiden durch die Anwesenheit der $C=N$-Gruppen im Porphinringsystem so besonders veränderten Banden I und III, nehmen mit der Anzahl der $C=N$-Gruppen in diesem Ringsystem zu. Der Frequenzabstand dieser Banden I und III beträgt im Absorptionsspektrum des Monoimido-ätioporphyrins 1668 cm^{-1}, in dem des β,δ-Diimido-ätioporphyrins 1717 cm^{-1} und in dem des Tetraimido-ätioporphyrins 1960 cm^{-1}, ist also in allen Spektren dieser Systeme kleiner als im Ätioporphyrin (2748 cm^{-1}).

Wir haben die Absorption des Tetraimido-ätioporphyrins auch in Chinolin bestimmt. Dabei zeigte sich, daß das Absorptionsspektrum in diesem Lösungsmittel gegenüber dem in Pyridin relativ stark verändert ist (Fig. 2). Die entsprechenden Bandenmaxima sind nach Rot verschoben und zwar Bande I und Bande Ia um 3 mμ und Bande III um 6 mμ. Die Halbwertsbreite der Rotbande I ist nahezu gleich geblieben (407 cm^{-1}), ebenso der Frequenzabstand der Banden I und III (1908 cm^{-1}). Die molaren Extinktionskoeffizienten der Banden I und III haben sich wesentlich erniedrigt, Bande I um $1{\cdot}538 \cdot 10^4$ und Bande III um $0{\cdot}859 \cdot 10^4$. Auch die Bande Ia ist niedriger geworden. Die Bande Ib ist noch weniger gut ausgeprägt als im Spektrum in Pyridin und Bande II ist nahezu verschwunden. Der nach Blau absteigende Kurvenzweig der Bande III zeigt drei Ausbuchtungen bei etwa 542 mμ (bei 527 mμ) und 524 mμ. Welche von diesen den beiden Banden des Absorptionsspektrums in Pyridin entsprechen ist fraglich und muß noch geklärt werden. Diese angedeutenden Banden sind in der Tabelle nicht angegeben.

Bemerkenswert ist die Lichtabsorption dieser drei Imido-porphinsysteme in wässeriger Salzsäure. Die Monoimido-porphyrine haben in diesem Medium Absorptionsspektren mit zwei Banden wie die Porphyrine selbst. Beim Absorptionsspektrum des Monoimido-ätioporphyrins liegen diese etwa bei 602 mμ und 553 mμ. Der Frequenz-

[1]) Von G. Scheibe, L. Kandler und H. Ecker (Naturwiss. **1937**, 75) wurde beim Pseudoisocyanin in wässeriger Lösung eine noch schmälere Bande mit einer Halbwertsbreite von etwa 140 cm^{-1} festgestellt, deren Entstehung auf einem Polymerisationseffekt beruht.

abstand dieser beiden Banden beträgt 1472 cm^{-1} und stimmt überein mit dem der beiden Banden der Spektren der Rhodoporphyrine in Salzsäure[1]) (1436 bis 1455 cm^{-1}), während dieser wiederum etwas größer ist als der bei den entsprechenden Spektren der gewöhnlichen Porphyrine (etwa 1350 cm^{-1}). Die Absorptionsspektren der β,δ-Diimido-porphyrine haben im Sichtbaren nurmehr eine Bande, deren Lage stark von der Konzentration der Salzsäure und der Substitution des betreffenden Diimido-porphyrins abzuhängen scheint[2]). Das Tetraimido-ätioporphyrin hat in Salzsäure im Sichtbaren überhaupt keine Bande mehr. Die Bande scheint vielmehr ins Ultrarot verschoben zu sein. Es ist nur eine Endabsorption bei etwa 670 $m\mu$ festzustellen. Auf diese Spektren wird jedoch erst später in Verbindung mit den Absorptionsspektren der Metallkomplexe dieser drei Imido-porphinsysteme eingegangen werden.

Alle Imido-porphyrine fluorescieren in organischen Lösungsmitteln prachtvoll rot[3]), während in wässeriger Salzsäure nur die Monoimido-porphyrine noch fluorescieren. Diimido- und Tetraimido-porphyrine fluorescieren in Salzsäure nicht. Es herrschen auch bei den Körpern dieser Systeme die gleichen Regelmäßigkeiten zwischen Absorptionsspektren und Fluorescenzspektren, wie bei denen des Porphinsystems. Auch dies beweist die ähnliche Struktur dieser Systeme[4]).

Über die Lichtabsorption einiger dieser Imido-porphyrine im Ultraviolett haben wir schon berichtet[5]). Es zeigte sich, daß beim Übergang vom Porphinsystem zum Monoimido-porphinsystem die in diesem Spektralbereich charakteristische Bande dieser Körper nach kürzeren Wellen verschoben wird (um 22 $m\mu$). Die Höhe der Bande bleibt nahezu gleich. Die Bande der β,δ-Diimido-porphyrine ist nur mehr sehr wenig gegenüber der der Absorptionsspektren der Mono-

[1]) Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 349. [2]) Die Absorption des β,δ-Diimido-koproporphyrin-II-tetramethylesters in 6 norm. wässeriger Salzsäure haben wir schon früher quantitativ bestimmt. Dieser Ester besitzt eine hohe und breite Bande bei 625 $m\mu$ (Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 409, Tabelle 3). [3]) Die Fluorescenzspektren von Monoimido-ätioporphyrin und β,δ-Diimido-ätioporphyrin haben wir bereits beschrieben (Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 47). Über diese Fluorescenzspektren werden wir demnächst noch ausführlicher berichten. [4]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 75. [5]) Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 383. In Tabelle 3 dieser Arbeit ist die Lage der Bandenmaxima und deren molaren Extinktionskoeffizienten angegeben.

imido-porphyrine nach kürzeren Wellen verschoben[1]). Ihr molarer Extinktionskoeffizient ist jedoch erhöht.

Durch den Eintritt von insgesamt vier $C=N$-Gruppen ins Porphinringsystem zum Tetraimido-porphinsystem wird nun diese Ultraviolettbande noch weiter nach kürzeren Wellen gerückt. Die Absorptionsbande des Tetraimido-ätioporphyrins ist gegenüber der des Ätioporphyrin II um etwa 58 mμ gegenüber der des β,δ-Diimido-ätioporphyrin II um 35 mμ nach kürzeren Wellen verschoben. Hervorzuheben ist, daß sich die Bande erniedrigt hat. Am nach längeren Wellen abfallenden Kurvenzweig dieser Bande des Tetraimido-ätioporphyrins sind zwei Ausbuchtungen zu beobachten, bei etwa 351 mμ und 366 mμ, welche auf die Anwesenheit noch weiterer Banden hinweisen, die jedoch durch die breite Bande überlagert sind. In Fig. 3 sind die Kurvenbilder der drei Imido-porphinsysteme im Ultraviolett zusammengestellt[2]).

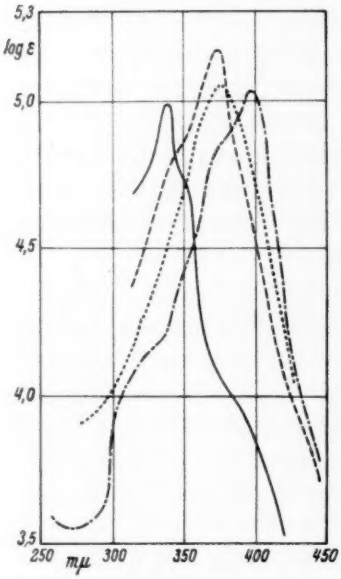


Fig. 3.
——— Tetraimido-ätioporphyrin (Pyridin).
– – – – β,δ-Diimido-ätioporphyrin II (Pyridin).
····· Monoimido-ätioporphyrin II (Dioxan).
– · – · – Ätioporphyrin II (Dioxan).

Im Absorptionsspektrum der Körper mit Tetraimido-porphinsystem finden sich trotz der stark veränderten Form der Absorptionskurve, die scheinbar keine große Ähnlichkeit mehr mit der des Porphinsystems hat, doch dessen Absorptionsbanden der Lage nach wieder. Wie dargelegt ist die Einordnung der Banden unschwer zu treffen und es ergibt sich auch daraus, daß dem Tetraimido-porphinsystem und dem Porphinsystem gleiche Struktur zukommt, eine Tatsache, die ja chemisch bereits feststeht. Durch die

[1]) In Tabelle 1 der Arbeit: Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 388, wurde für β,δ-Diimido-ätioporphyrin (in Pyridin) das Maximum irrtümlicherweise 373 mμ an Stelle von 375 mμ angegeben. [2]) Bei der Messung in diesem Spektralbereich ist zu beobachten, daß die Imido-porphyrine etwas lichtempfindlich sind, so daß bei der langen intensiven Belichtung bei der photographischen Aufnahme die Lösungen mehrmals erneuert werden müssen.

chromophoren $C=N$-Gruppen wird das Absorptionsspektrum stark verändert und es fragt sich, warum gerade die Banden I und III in den Spektren der Imido-porphyrine gegenüber denen der entsprechenden Porphyrine so stark erhöht worden sind, daß sogar die anderen Banden im Absorptionsspektrum des Tetraimido-ätioporphyrins teilweise in sie mit aufgenommen werden.

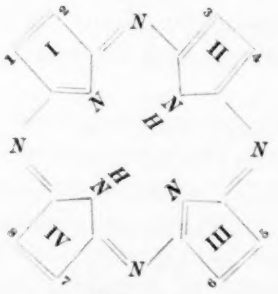
Die Erhöhung der Bande I der Körper mit Porphinsystem kommt dadurch zustande, daß die stark chromophoren $C=N$-Gruppen im 16-atomigen Ringsystem eingebaut wurden. Die Bande I im Absorptionsspektrum der Porphyrine wird allgemein dann relativ schon stark geändert, wenn die Methingruppen in meso-Stellung chromophore Substituenten tragen [z. B. Rhodoporphyrin-γ-carbonsäure-anhydrid-monomethylester[1]) und „künstliche Rhodine“[2])]. Die Erhöhung der Rotbande bei den Spektren der Körper mit Chlorin- bzw. Phorbinsystem haben wir bereits schon früher einer neu entstandenen $C=N$-Gruppe im 16-atomigen Porphinringsystem zugeschrieben[3]). (Hervorgerufen durch Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an die 5,6-Stellung des Kerns III dieser Systeme.) Die Berechtigung dieser Anschauung wird hier erneut bestätigt. Die weitere „Auflockerung“ und Veränderung der Spektren der Chlorine gegenüber denen der Porphine bzw. Imido-porphyrine erklärt sich durch die Asymmetrie der Elektronenkonfiguration, die in das Molekül durch die Veränderung der Pyrroleninstruktur des Kerns III des Porphinsystems gebracht wird und die zugleich auch die Schwingungsmöglichkeiten des Moleküls verändert.

Die Bande III der Absorptionsspektren der Porphyrine wird besonders erhöht, wenn als Substituenten chromophore Gruppen, vor allem Carbonylgruppen vorhanden sind, die an einem Pyrroleninkern haften[4]). Es folgt nun aus der Erhöhung der Bande III im Absorptionsspektrum der Imido-porphyrine, daß zwischen den Elektronen der Carbonylgruppe in β-Stellung des Porphinsystems und denen des Pyrroleninkerns (besonders der $C=N$-Gruppe desselben) eine Wechselwirkung besteht, dergestalt, daß dadurch der Einfluß dieses Chromophors auf die Lichtabsorption erhöht wird. Bei den Imido-porphyrinen erzeugt diesen Effekt die am Pyrroleninkern anliegende $C=N$-Gruppe. Daher ist es verständlich, daß, wie oben

[1]) Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 122, Fig. 20. [2]) Über die Spektren dieser Körper werden wir demnächst berichten. [3]) loc. cit. [4]) Den Typ dieser Spektren haben wir als „Rhodotyp“ bezeichnet (Z. physik. Chem. (A) **175** (1936) 405.

gezeigt, die Erhöhung der Bande III mit zunehmender Anzahl von $C{=}N$-Gruppen im Porphinsystem nicht additiv ansteigt, da diese Erhöhung einer Wechselwirkung zwischen einer $C{=}N$-Gruppe und dem benachbarten Pyrroleninkern zugeschrieben werden muß[1]). Gestützt wird diese Anschauung weiterhin durch die Tatsache, daß die Bande III im Absorptionsspektrum der Chlorine bzw. der Phorbine sehr erniedrigt ist im Vergleich zu ihrer Höhe im entsprechenden Porphyrinspektrum, was dadurch zustande kommt, daß im Chlorinsystem der eine Pyrroleninkern (Kern III) im Porphinsystem in seiner Struktur in angegebener Weise verändert ist. Es drückt sich dadurch allgemein in eindeutiger Weise der Zusammenhang zwischen der Bande III und dem Kern III bzw. den gegenüberliegenden Kernen (I und III) der verschiedenen Porphinringsystemen aus, was wir schon öfters hervorgehoben haben.

Die gleichartige Änderung der Frequenzabstände der Bandenmaxima in den Absorptionsspektren der gewöhnlichen Porphyrine gegenüber denen der mit Carbonylgruppen substituierten Porphyrine (z. B. Pyrroporphyrin, Acetyl-pyrroporphyrin) einerseits, sowie ihre Veränderung im Absorptionsspektrum der Imido-porphyrine andererseits zeigt, daß sehr wahrscheinlich auch im Imido-porphinsystem Kern I und III, Pyrroleninstruktur haben (Formel 1)[2]).



Formel 1.

[1]) Bezeichnend dafür ist auch, daß die Bande III der Absorptionsspektren der Imido-porphyrine auch hier ebenso wie bei Einführen einer Carbonylgruppe in β-Stellung die stärkste Rotverschiebung erfährt. [2]) Über die Regelmäßigkeiten, die sich bei der Betrachtung der Frequenzabstände der Bandenmaxima der verschiedenen Absorptionstypen der bis jetzt bekannten Porphyrinringsysteme ergeben, werden wir demnächst berichten. In Verbindung mit der bis jetzt von uns angewandten Betrachtungsweise werden so Aussagen über die Natur der Banden (ihre Zuordnung zu Elektronen- und Schwingungstermen) gemacht werden können.

Lagert man nun an die β-Stellungen des Tetraimido-porphinsystems vier Benzolkerne an, so kommt man, wie eingangs erwähnt, formal zu einer neuen Farbstoffklasse den Phthalocyaninen, deren Struktur von R. P. LINSTEAD aufgeklärt wurde[1]). Legt man die Feinstruktur der Porphyrine zugrunde, so haben die an Kern I, III und IV liegenden Benzolkerne „Benzolstruktur", während der an Kern II „ortho-chinoide Struktur" besitzt[2]).

Im Zusammenhang mit der Lichtabsorption der Imido-porphyrine interessierte die Absorption des Phthalocyanins besonders und wir haben daher versucht, seine Absorptionskurve im Sichtbaren zu bestimmen. Infolge der geringen Löslichkeit des Phthalocyanins in organischen Lösungsmitteln, ergaben sich dabei erhebliche Schwierigkeiten. Auch in Chinolin fanden wir bei längerem Stehen der Lösungen Änderung der Extinktion[3]), die vermuten läßt, daß nur ein Teil des Phthalocyanins als echte Lösung vorliegt. Wir beschränken uns daher darauf, eine „typische Farbkurve" anzugeben, die den Verlauf und die Lage der Maxima in Chinolin wiedergibt, während deren relative Höhen noch von den Lösungsverhältnissen abhängig sein können[4]). Die in Fig. 4 eingetragene Farbkurve des Tetraimido-ätioporphyrins in Chinolin, ist dessen genau bestimmte Absorptionskurve und für sie gilt der Maßstab der Ordinate absolut.

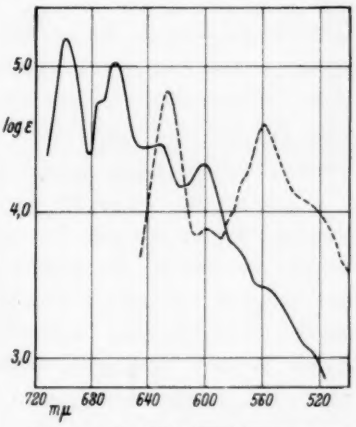


Fig. 4. Typische Farbkurven von
– – – – Tetraimido-ätioporphyrin.
——— Phthalocyanin in Chinolin.

Vergleicht man das Absorptionsspektrum des Tetraimido-ätioporphyrins mit dem des Phthalocyanins, so zeigt sich, daß diese beiden Spektren beträchtlich voneinander abweichen. Das Absorptions-

[1]) LINSTEAD, R. P., loc. cit. [2]) Diese Formulierung wird von P. A. BARRETT, C. E. DENT und R. P. LINSTEAD angegeben (J. chem. Soc. London **1936**, 1725, Fig. V). [3]) Die gleichen Veränderungen ergeben sich schon bei der Änderung von Schichtdicke und Konzentration (z. B. weiterer Verdünnung). [4]) Von der genauen Bestimmung der Absorptionskurve des Phthalocyanins konnten wir für unsere Zwecke um so mehr absehen, da die Absorption dieser Farbstoffklasse von R. P. LINSTEAD bearbeitet wird (J. chem. Soc. London **1936**, 1727, Anm.).

spektrum des Phthalocyanins in Chinolin besitzt zunächst acht Banden[1]), während das des Tetraimido-ätioporphyrins nur fünf Banden aufweist. Zu beobachten sind im Phthalocyaninspektrum wieder zwei sehr hohe Banden bei 698 mμ und 664 mμ. Dazwischen befindet sich eine kleinere Bande bei etwa 675 mμ. Diese Bandengruppe ist der aus Bande I, II und III bestehenden Bandengruppe des Absorptionsspektrums des Tetraimido-ätioporphyrins in der Form ähnlich.

Stellt man die Lage der Bandenmaxima dieser zwei Spektren wie folgt zusammen:

Phthalocyanin: **698** mμ, 675 mμ, **664** mμ, 633 mμ, 602 mμ, 579 mμ, 558 mμ, 528 mμ;

Tetraimido-ätioporphyrin: **627** mμ, 602 mμ, 573 mμ, **560** mμ (524 mμ),

so zeigt sich, daß ganz formal gesehen an den Stellen der Maxima des Absorptionsspektrums des Tetraimido-ätioporphyrins sich die anderen fünf Banden des Spektrums des Phthalocyanins nur um wenige mμ verschoben befinden, jedoch mit anderen Intensitäten.

Die im Rot gelegene Bande des Phthalocyaninspektrums ist bedeutend höher wie die Rotbande des Tetraimido-ätioporphyrinspektrums; ebenso ist die andere intensive Bande bei 664 mμ gegenüber der zweiten intensiven Bande des Absorptionsspektrums des Tetraimido-ätioporphyrins beträchtlich höher[2]). Der Frequenzabstand dieser beiden intensiven Banden beträgt nur 774 cm^{-1}, im Tetraimido-ätioporphyrinspektrum dagegen, wie gezeigt, 1960 cm^{-1}.

Es zeigt sich also, daß trotz der verschiedenen Struktur der Kerne des Phthalocyaninsystems gegenüber der der Kerne des Tetraimido-porphinsystems und trotz dadurch bedingter Verschiedenheit der Spektren doch beachtliche Ähnlichkeit zwischen den Spektraltypen dieser beiden Farbstoffklassen besteht. Die beiden hohen Banden sind auch hier zweifellos durch den chromophoren Einfluß der $C=N$-Gruppen im Ringsystem bedingt.

[1]) Es sind Anzeigen vorhanden, daß sich unterhalb von 528 mμ noch einige sehr schwache Banden befinden könnten, die jedoch bei der zur Messung vorliegenden starken Verdünnung der Lösungen eventuell nicht mehr erfaßt werden konnten. [2]) Bei Annahme vollständiger Lösung erhielten wir Extinktionen von etwa $15{\cdot}4 \cdot 10^4$ für die erste und $10{\cdot}5 \cdot 10^4$ für die zweite weiter im Blau gelegene intensive Bande. Sicherlich sind diese noch höher, da wie erwähnt, eine vollständige Lösung nicht vorlag, so daß diese Werte nur eine untere Grenze darstellen.

München, Organisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Über den p_H-Wert der Bezugslösungen.

Von

Y. Kauko und **A. Airola.**

(Propädeutisch-chemisches Institut der Universität zu Helsinki.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 2. 37.)

Die potentiometrische Bestimmung der Säurestufe ist unsicher, weil der p_H-Wert der Bezugslösungen nicht genau bekannt und das Diffusionspotential der Kette schwer zu ermitteln ist. — Die Verfasser wenden als Bezugslösung eine 10^{-4} mol. Natriumbicarbonatlösung, die mit 100%iger Kohlensäure gesättigt wird, an. Die Säurestufe dieser Lösung wird durch gasanalytische Bestimmung der Kohlensäure und durch Messung der elektromotorischen Kraft einer Kette, die ein geringes Diffusionspotential hat, und unter Zuhilfenahme der DEBYE-HÜCKELschen Theorie ermittelt. Es wird für diese Bezugslösung gefunden:

	38°	25°	0°
p_H ohne Berücksichtigung des Diffusionspotentials	4·237	4·181	4·038
p_H unter Berücksichtigung des Diffusionspotentials	4·225	4·169	4·027

Diese Werte sind bei Wiederholung der Versuche innerhalb der Grenzen $\pm 0{\cdot}002$ p_H reproduzierbar. Diese Bezugslösung wird bei der Bestimmung der Säurestufe der verdünnten Lösungen empfohlen, weil sich dann das Diffusionspotential entweder einfach berechnen oder vernachlässigen läßt. — Es wird noch die Wasserstoffionenaktivität der VEIBELschen Lösung unter Anwendung dieser Bicarbonatlösung als Bezugslösung bestimmt. Wird das Diffusionspotential nach HENDERSON auf die Art von KAUKO und CARLBERG berechnet, so stimmen die gewonnenen p_H-Werte der VEIBELschen Lösung mit denjenigen von KAUKO-CARLBERG und SCATCHARD-CLARK überein.

In der Literatur ist wiederholt auf die Unsicherheit der p_H-Werte der Bezugslösungen aufmerksam gemacht worden[1]). In solchen Fällen, wo nur der relative p_H-Wert von Bedeutung ist, spielt diese Unsicherheit keine Rolle, will man aber die Säurestufe z. B. zur Ermittelung der Dissoziationskonstanten verwerten, macht sie sich sehr bemerkbar.

[1]) CLARK, W. M., The determination of hydrogen ions. London 1928.

KAUKO[1]) und genauer noch KAUKO und CARLBERG[2]) haben allerdings in allerletzter Zeit den p_H-Wert der VEIBELschen Lösung bestimmt und die gefundenen Werte stimmen, wie die Verfasser es zeigen, mit den neuesten, zuverlässigsten Bestimmungen überein. Die Werte sind aber trotzdem auch deswegen unsicher, weil bei den Meßergebnissen das Diffusionspotential rechnerisch bei solchen Konzentrationen abgeschätzt wurde, bei denen das rechnerische Verfahren nicht zulässig ist[3]).

Da jedoch in unserem Laboratorium äußerst viele p_H-Messungen in sehr verdünnten Lösungen (ionale Konzentration $< 10^{-3}$ Mol/Liter) ausgeführt worden sind, und da die ionale Konzentration der angewandten Bezugslösung (0·01 norm. *HCl*, 0·09 norm. *KCl*) 0·1 Mol/Liter und diejenige der als Flüssigkeitsbrücke angewandten gesättigten *KCl*-Lösung etwa 4 Mol/Liter waren, bestand also die Möglichkeit, daß die zahlreichen Messungen und Untersuchungsergebnisse unseres Laboratoriums mit einem groben Fehler behaftet waren, der teils auf einen falschen p_H-Wert der Bezugslösung, teils auf das Diffusionspotential, das nicht richtig berücksichtigt worden ist, zurückzuführen sei. Bei der Bestimmung der ersten Dissoziationskonstanten der Kohlensäure führen die Messungen unseres Laboratoriums tatsächlich zu ganz anderen Werten als diejenigen von MACINNES und BELCHER[4]) und MACINNES und SCHEDLOVSKY[5]), welche Verfasser in ihren Messungen das Diffusionspotential vermieden und den p_H-Wert der Bezugslösung teilweise umgangen haben.

Aus diesem Grunde haben wir die Meßergebnisse von KAUKO[6]) und KAUKO und CARLBERG[7]), ebenso wie diejenigen von KAUKO und

[1]) KAUKO, Y., Eine Bemerkung zur Aktivität der Wasserstoffionen der VEIBELschen Lösung bei verschiedenen Temperaturen. J. sci. agric. Soc. Finland **5** (1933) 149. [2]) KAUKO, Y. und CARLBERG, J., Zur Kenntnis der Aktivität der *H*-Ionen. Soc. Sci. Fenn. Comment. Phys. Math. **8** (1935) 23. [3]) DRUCKER, C., Elektromotorische Kräfte in galvanischen Ketten mit flüssigen Elektrolyten. WIEN-HARMS, Handbuch der Experimentalphysik, Elektrochemie. Tl. 2. 1933. S. 44. [4]) MACINNES, D. und BELCHER, D., The thermodynamic ionization constants of carbonic acid. J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2630. The thermodynamic ionization constants of carbonic acid at 38° from electromotive force measurements. J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1683. [5]) SCHEDLOVSKY und MACINNES, D., The first ionization constants of carbonic acid 0° to 38° from conductance measurements. J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1705. [6]) KAUKO, Y., Zur Kenntnis der ersten Dissoziationskonstante des Kohlensäureregleichgewichts. Ann. Acad. Sci. fenn. (A) **39** (1934) Nr. 3. [7]) KAUKO, Y. und CARLBERG, J., Die erste Dissoziationskonstante der Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen. Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 11.

MANTERE[1]) dadurch prüfen wollen, daß wir eine neue Bezugslösung von kleiner ionaler Konzentration ($< 10^{-3}$) ausgesucht und die Wasserstoffionenaktivität derselben weder durch Leitfähigkeits- noch solche Potentialmessungen, die mit einem erheblichen Diffusionspotential verbunden waren, ermittelt haben. Das Diffusionspotential dürfte nämlich bei Anwendung so verdünnter Lösungen entweder zu vernachlässigen oder sicher zu berechnen sein, und die Ermittelung der Wasserstoffionenaktivität der Bezugslösung dürfte unter allen Umständen von der üblichen Unsicherheit der Leitfähigkeits- bzw. der Potentialmessungen und der Extrapolationsverfahren befreit sein.

Zu diesem Zwecke bilden wir die folgende Kette:

$$\text{I. Chinh.} \;\underset{A}{\overset{1}{|}}\; 10^{-4}\text{ mol. } NaHCO_3,\ CO_2 \text{ vom Teildruck } (P_0) \;\underset{B}{|}\; \text{ges. } KCl$$

$$10^{-4}\text{ mol. } NaHCO_3,\ CO_2 \text{ vom Teildruck } (P) \;\underset{C}{\overset{2}{|}}\; \text{Chinh.}$$

In den Elektroden 1 und 2 haben wir dieselben Bicarbonatlösungen von der Konzentration 10^{-4} Mol/Liter. Durch die Elektrode 1 wird kohlensäurehaltige Luft vom CO_2-Teildruck (P_0), und durch die Elektrode 2 eine CO_2-Mischung vom CO_2-Teildruck (P) geleitet. Für die Mischungen wurden die Werte $P \sim 3 \cdot 10^{-4}$ Atm. und $P_0 \sim 1$ Atm. gewählt.

Das Diffusionspotential ist nach HENDERSON zu $\sim +0{\cdot}28$ mV berechnet worden. Das Berechnen nach HENDERSON ist aber wegen der hohen Konzentration der gesättigten KCl-Lösung nicht zulässig. Um den eventuell begangenen Fehler abschätzen zu können, haben wir die folgende Kette gebildet:

$$\text{II. Chinh.} \;|\; \underset{99{\cdot}7\,\%\text{iges } CO_2}{10^{-4}\text{ mol. } NaHCO_3} \;|\; \underset{A}{\text{ges. } KCl} \;|\; \underset{0{\cdot}098\,\%\text{iges } CO_2}{10^{-4}\text{ mol. } NaHCO_3} \;\underset{B}{|}$$

$$\underset{99{\cdot}7\,\%\text{iges } CO_2}{10^{-4}\text{ mol. } NaHCO_3} \;|\; \text{Chinh.}$$

und deren elektromotorische Kraft gemessen. Es stellte sich aber heraus, daß die elektromotorische Kraft der Kette sich sehr schnell verändert, ein Umstand, der dadurch erklärt werden kann, daß in B neben der Diffusion auch eine chemische Reaktion stattfindet. Auch wenn man die Messung sehr schnell ausführt, findet man trotzdem

[1]) KAUKO, Y. und MANTERE, V., Beiträge zur Kenntnis der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure. Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 187.

für das Diffusionspotential einen Wert: $-0{\cdot}7$ mV. Die Kette verändert sich schnell, wobei das negative Potential in A scheinbar zunimmt. Wir wollten aber doch die Zuverlässigkeit der HENDERSONschen Formel bei einer anderen Kette:

III. Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100%iges CO_2 | ges. KCl | 10^{-3} mol. $NaHCO_3$, 100%iges CO_2 | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100%iges CO_2 Chinh.
A B

prüfen.

Hier werden folglich die Diffusionspotentiale $A+B$ gemessen. Da B sich nach HENDERSON berechnen läßt, so kann A ermittelt werden. Wir haben also gefunden: $A=-0{\cdot}15$ mV und nach HENDERSON berechnet: $A=-0{\cdot}18$ mV, so daß die Übereinstimmung recht gut ist. Da die Anwendung der HENDERSONschen Formel auch hier einen beinahe richtigen Wert gegeben hat, so dürfte der berechnete Wert auch bei der Kette I anwendbar sein. Auf Grund dieser Überlegung haben wir das Diffusionspotential der obigen Kette I bis auf weiteres vernachlässigt und dann später eine dementsprechende Korrektur angebracht.

Wenn die elektromotorische Kraft der Kette I mit E und die Wasserstoff- und Natriumionenkonzentrationen der Lösung mit H_0^+ und Na^+ bezeichnet werden, so können wir nach KAUKO und CARLBERG[1]) schreiben:

$$\ln\left(1+\frac{H_0^+}{Na^+}\right)=\ln\frac{P_0}{P}-\frac{F}{R\cdot T}E. \tag{1}$$

Hier haben die Konstanten folgende Werte:

$$F=96\,500\ \frac{\text{Coul.}}{\text{Mol.}};$$

$$R=8{\cdot}313\ \frac{\text{Joule}}{\text{Grad}\cdot\text{Mol.}};$$

$T=$ die absolute Temperatur.

Da nun Na^+, P_0 und P[2]) bekannt sind, und T und E gemessen werden, so können wir aus der Gleichung $\overline{H_0^+}$ und daraus mit Hilfe der DEBYE-HÜCKELschen[3]) Theorie $\overline{\overline{H_0^+}}$ (Aktivität) berechnen.

[1]) KAUKO, Y. und CARLBERG, J., Praktische Ausführung der Kohlensäure-Bestimmung in Gasmischungen mit Hilfe von p_H-Messungen. Z. analyt. Ch. **102** (1935) 393. [2]) KAUKO, Y., CARLBERG, J. und MANTERE, V., Eine genaue Methode zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft. Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 33. [3]) Zitiert nach CLARK, W. M., The determination of hydrogen ions. London 1928. S. 500.

Wenn wir nun annehmen dürfen, daß die Bicarbonatlösung, das 100%ige Kohlensäuregas und die Temperatur ohne Fehler eingestellt bzw. ermittelt werden können, so sind die hauptsächlichen Fehlermöglichkeiten auf die Bestimmungen von P und E zurückzuführen. Nach KAUKO, CARLBERG und MANTERE[1]) soll die Genauigkeit der Kohlensäurebestimmung in der Luft $\pm 0{\cdot}33\%$ und bestimmt $\pm 0{\cdot}5\%$ sein. Die elektromotorische Kraft unserer Kette kann mit der Genauigkeit $\pm 0{\cdot}1$ mV gemessen werden.

Durch Differenzieren und Umformen der obigen Gleichung erhalten wir:

$$d \ln H_0^+ = \left(\frac{\overline{Na^+}}{H_0^+} + 1\right)\left[- d \ln P - \frac{F}{RT} dE\right].$$

Wenn die Bicarbonatkonzentration $\sim 10^{-4}$ Mol/Liter ist, so hat der Ausdruck $(\overline{Na^+}/H_0^+ + 1)$ ungefähr den Wert 2·5 und weiter: $d \ln P \sim \pm 0{\cdot}005$ und $dE = \pm 0{\cdot}0001$ und da weiter $F/RT \sim 39$ ist, so erhalten wir:

$$d \ln H_0^+ \sim \pm 2{\cdot}5\ (0{\cdot}005 + 0{\cdot}004) = \pm 0{\cdot}023.$$

Dieses würde beim p_H-Werte ungefähr der Genauigkeit:

$$d \log \overline{H}_0^+ = \pm 0{\cdot}01$$

entsprechen.

Die Wasserstoffionenkonzentration einer verdünnten Bicarbonatlösung, durch welche 100%ige Kohlensäure geleitet worden ist, kann also nach der Gleichung (1) durch Kenntnis: a) der Bicarbonatkonzentration, b) des Kohlensäuregehaltes ($\sim 0{\cdot}03\%$) einer CO_2-Gasmischung und c) des Potentials der Kette:

I. Chinh. 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100%iges CO_2 | ges. KCl |
10^{-4} mol. $NaHCO_3$, CO_2-haltiges Gas vom Druck (P) | Chinh.

wenigstens mit der Genauigkeit $\pm 0{\cdot}01$ p_H ermittelt werden. Da die Konzentration der Bicarbonatlösung $< 10^{-3}$ Mol/Liter ist, so kann die Aktivität auf Grund der Theorie von DEBYE-HÜCKEL berechnet werden.

Die Ausführung der Bestimmung.

a) Die Herstellung der Bicarbonatlösung.

Das Natriumbicarbonat von Kahlbaum (zur Analyse) wurde zum Teil direkt, zum Teil nach einer sorgfältigen Reinigung[2]) verwandt. Die Meßergebnisse sind bei beiden Präparaten gleich ausgefallen.

[1]) KAUKO, Y., CARLBERG, J. und MANTERE, V., Eine genaue Methode zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft. Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 33.

[2]) KOLTHOFF, I. M., Die Maßanalyse. Bd. II. 1931. S. 91.

Die Herstellung der Bicarbonatlösung von der Konzentration 10^{-4} Mol/Liter geschah zum Teil durch direktes Abwiegen des Salzes und durch Auflösen desselben in der nötigen Menge Wasser, zum Teil durch Herstellen einer konzentrierteren Lösung und durch nachträgliches Verdünnen derselben. In beiden Fällen sind die Meßergebnisse gleich ausgefallen. Die Herstellung der 10^{-4} mol. Bicarbonatlösung kann mit der Genauigkeit $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ Mol/Liter ausgeführt werden.

b) Die Bestimmung des Kohlensäuregehalts.

Der Kohlensäuregehalt der Gasmischungen wurde nach der Kondensationsmethode von KAUKO[1]) bestimmt. Nach dieser Methode wird eine bekannte Luftmenge durch Spiralen geleitet, die in flüssige Luft eintauchen. Das Kohlendioxyd kondensiert sich in den Spiralen und wird nach dem Verdampfen desselben durch die Messung des Druckes bestimmt. Nach dieser Methode ist es möglich, so zu arbeiten, daß der Fehler der CO_2-Bestimmung etwa $\pm 0{\cdot}5\,\%$, bezogen auf die zu bestimmende CO_2-Menge, nicht überschreitet.

c) Das Potential der Kette.

In der Kette:

I. Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2-Gas | ges. KCl |
A B
10^{-4} mol. $NaHCO_3$, CO_2-haltiges Gas vom CO_2-Drucke (P) | Chinh.
C

kommen fürs Erste nur die Potentiale in A und C in Betracht, weil das Diffusionspotential in B ($\sim +0{\cdot}28$ mV) vernachlässigt werden kann.

Wir haben allerdings die Messungen so ausgeführt, daß wir die Ketten:

IV. Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, CO_2-haltiges Gas vom CO_2-Drucke (P)
A B
ges. KCl | 0·01 norm. HCl, 0·09 norm. KCl | Chinh.
C D

und

V. Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2-Gas bei 1 Atm.
A_1
Luftdruck | ges. KCl | 0·01 norm. HCl, 0·09 norm. KCl | Chin.
B_1 C_1 D_1

[1]) KAUKO, Y., CARLBERG, J. und MANTERE, V., Eine genaue Methode zur Bestimmung des CO_2-Gehaltes der Luft. Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 33.

gemessen haben. Um in wohldefinierten Verhältnissen bei der Kette IV arbeiten zu können, haben wir das Bicarbonatelektrodengefäß zuerst mit derselben Bicarbonatlösung und dann mit der gesättigten *KCl*-Lösung im Agar mit einem Gefäß von gesättigter *KCl*-Lösung verbunden (Fig. 1). Dieses Gefäß war durch die gesättigte *KCl*-Lösung im Agar mit der VEIBELschen Lösung der anderen Elektrode verbunden.

Um die Konzentrationen der Elektrodenlösungen konstant zu halten, wurden zwei Gaswaschflaschen, die mit den Elektrodenlösungen versehen waren, den Elektrodengefäßen vorgeschaltet. Die CO_2-Sättigung dieser Lösungen, der Elektrodenflüssigkeit und der Platinelektrode nahm lange Zeit in Anspruch: das kohlensäurehaltige Gas wurde etwa 3 Stunden lang durch das System mit der Geschwindigkeit 2 Liter/Stunden geleitet. Erst nach Einstellung des Gleichgewichts wurde das Chinhydron der Lösung zugefügt und die Potentialmessungen wurden schnell ausgeführt. Es wurde übrigens festgestellt, daß das Chinhydron durch den Luftsauerstoff bereits im Verlaufe von 5 Minuten angegriffen wurde, wodurch die Abnahme des Potentials der Kette hervorgerufen wurde.

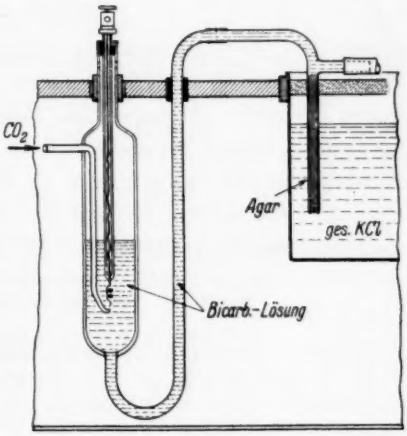


Fig. 1.

Die Elektrodengefäße, ebenso wie das Gefäß der gesättigten *KCl*-Lösung befanden sich im Öl-Thermostaten, wogegen die Berührungsstellen in B und B_1 die Temperatur der Umgebung hatten. Die Berührungsstelle in C hatte deswegen die Temperatur des Ölbades, weil bei Anwendung der VEIBELschen Lösung in der Bezugselektrode die Versuchsbedingungen gewöhnlich so gewählt werden, daß die Berührungsstelle in der Bezugselektrode die Temperatur derselben hat.

Bei der Ausführung der Potentialmessungen kamen das Lindemann-Elektrometer und das Potentiometer von Leeds & Northrup (Typ K) zur Anwendung. Das Potentiometer erlaubte eine Meßgenauigkeit von 0·01 mV., aber die Empfindlichkeit des Elektro-

meters entsprach der Genauigkeit $\pm 0{\cdot}1$ mV. Die Versuche ließen sich tatsächlich mit erneuerten Lösungen mit der Genauigkeit von $\pm 0{\cdot}1$ mV wiederholen.

Aus diesen Messungen der Ketten IV und V wird dann als Differenz das Potential der Kette I ermittelt. Das Diffusionspotential $(B_1 - B)$ ist also etwa $+0{\cdot}28$ mV und wird vorläufig nicht berücksichtigt.

d) Die Meßergebnisse.

Die Bicarbonatelektrode der Kette:

Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, CO_2-haltiges Gas | ges. KCl-Lös. | Veib.Lös. | Chinh.

wurde abwechselnd mit zwei Bicarbonatlösungen gefüllt, von denen die eine (I) durch Verdünnen einer $0{\cdot}01$ mol. Lösung und die andere (II) durch direktes Abwiegen des Salzes und durch Auflösen desselben hergestellt wurde. (Versuche a und b.) Weiter wurden verschiedene Kohlensäuremischungen vom Prozentgehalte (S) angewandt und das Potential der Kette (E) und der Barometerstand (B) gemessen. Die Meßergebnisse bei 25° C sind in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Die Kette: Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, S % iges CO_2 | ges. KCl | Veib. Lös. | Chinh. bei 25° C.

I. $NaHCO_3$-Lösung				II. $NaHCO_3$-Lösung				
CO_2-Gehalt S (%)	Barometer B (mm)	Potential E (mV)	Potential red. auf 1 Atm. Luftdruck (mV)	Barometer B (mm)	Potential E (mV)	Potential red. auf 1 Atm. Luftdruck (mV)	Reduziertes Potential Mittelwert (mV)	Versuch
1	2	3	4	5	6	7	8	
99·7	754·0	— 123·9	— 123·75	759·5	— 123·8	— 123·8	— 123·8	1a u. 1b
0·0620	755·0	— 300·3	— 300·1	755·5	— 300·2	— 300·05	— 300·1	2a u. 2b
0·0981	755·5	— 288·8	— 288·65	752·0	— 288·8	— 288·5	— 288·6	3a u. 3b
0·1960	750·5	— 271·1	— 270·8	750·5	— 271·2	— 270·9	— 270·85	4a u. 4b
0·4650	750·5	— 248·8	— 248·5	749·0	— 249·0	— 248·6	— 248·55	5a u. 5b

Der Kohlensäuredruck berechnet sich aus der Gleichung:

$$P = \frac{S}{100} \cdot \frac{B - p}{760} \text{ (Atm.)} \qquad (2)$$

wo p den Dampfdruck des Wassers bedeutet.

Die Meßergebnisse in Spalten 3 und 6 sind erst dann miteinander zu vergleichen, wenn sie auf den Luftdruck 1 Atm. reduziert werden.

Da außerdem bei der Anwendung der Bicarbonatlösung als Bezugslösung immer auf die elektromotorische Kraft der Kette:

Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2 | ges. KCl | Veib.Lös. | Chinh.

zurückgegriffen werden muß, so haben wir die elektromotorische Kraft der Versuche noch unter der Voraussetzung berechnet, daß das CO_2-Gas 100 %ig ist (Spalte 4 und 7).

Diese Reduktion der elektromotorischen Kräfte der Ketten beruht auf folgendem:

Die Wasserstoffionenaktivität ($\ln \bar{H}^+$) der Bicarbonatlösung berechnet sich aus der Gleichung:

$$\ln \bar{H}^+ = \ln \bar{H}_v^+ + (F/RT)\, E_0, \tag{3}$$

wenn $\bar{H}_v^+$ die H-Ionenaktivität der Veibelschen Lösung und E_0 die elektromotorische Kraft der oben angegebenen Kette bedeuten.

Der Untersuchung von Kauko und Carlberg (loc. cit.) entnehmen wir die folgende Gleichung:

$$\ln P = \ln \bar{H}^+ + \ln (Na^+ + H^+) + \ln f_3 \cdot k_0/k_s. \tag{4}$$

Hier bedeuten Na^+ und $\bar{H}^+$ die Konzentrationen der entsprechenden Ionen und f_3, k_0 und k_s sind Konstanten unter unseren Versuchsbedingungen.

Es berechnet sich nun aus diesen beiden Gleichungen:

$$dE_0 = \frac{RT}{F} \cdot \frac{Na^+ + \bar{H}^+}{Na^+ + 2\,H^+} \cdot d \ln P.$$

Da nun $\dfrac{RT}{F} = \dfrac{1}{39}$ und $\dfrac{Na^+ + \bar{H}^+}{Na^+ + 2\,H^+}$

bei 100 %iger Kohlensäure = 0·7 sind, so ermittelt sich die Korrektion dE_0, wenn für 99·7 %ige Kohlensäure die 100 %ige genommen wird, zu:

$$dE_0 = \frac{1}{39} \cdot 0{\cdot}7 \cdot \frac{0{\cdot}3}{99{\cdot}7} \sim 5 \cdot 10^{-5}.$$

Die Korrektion würde also nur 0·05 mV ausmachen, so daß sie innerhalb des Bereichs des Versuchsfehlers bleibt.

Der Einfluß der Veränderung des Barometerstandes auf die elektromotorische Kraft der Kette ermittelt sich wieder auf folgende Weise:

Wir können schreiben [Gleichung (2)]:

$$d \ln P = d \ln (B - p)$$

oder

$$d \ln P = \frac{dB}{760 - p}$$

wenn die Veränderung des Barometerstandes von 760 mm abgerechnet wird. Für $dB = 10$ mm finden wir bei 25° C:

$$dE_0 = + 0{\cdot}25 \text{ mV}.$$

Auf Grund dieser Berechnung und bei Berücksichtigung des Umstandes, daß bei dem niedrigen CO_2-Gehalte

$$\frac{\overline{Na^+} + \overline{H^+}}{\overline{Na^+} + 2\,\overline{H^+}} = 1$$

wird, sind in der Tabelle 1 (Spalte 4 und 7) die elektromotorischen Kräfte auf 760 mm Druck reduziert worden.

Die Wasserstoffionenkonzentration (H^+) berechnet sich nun mit Hilfe der Gleichung (1) und die Aktivität derselben Ionen wird unter Anwendung der DEBYE-HÜCKELschen Theorie gewonnen.

Wir haben die Berechnungen für die Lösungen I und II getrennt ausgeführt und dann zum Schluß den Mittelwert berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. 25° C.

CO_2-Gehalt S (%)	EMK der Kette Chinh. 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 99·7 %iges CO_2 | ges. KCl | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, S %iges CO_2 | Chinh. $E_0 - E$ (mV)		10^{-4} mol. $NaHCO_3$-Lösung, mit 99·7 %iges CO_2 gesättigt H-Ionen-			
			Konzentration $\overline{H^+}$		Aktivität $p_H = -\log H^+$	
	I. Lösung	II. Lösung	I. Lösung	II. Lösung	I. Lösung	II. Lösung
0·4650	124·9	125·2	$0{\cdot}667 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}663 \cdot 10^{-4}$	4·182	4·184
0·1960	147·2	147·4	$0{\cdot}660 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}656 \cdot 10^{-4}$	4·186	4·189
0·0981	164·9	165·0	$0{\cdot}656 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}667 \cdot 10^{-4}$	4·189	4·182
0·0620	176·4	176·4	$0{\cdot}671 \cdot 10^{-4}$	$0{\cdot}683 \cdot 10^{-4}$	4·179	4·172
				Im Mittel:	4·184	4·182

Mittelwert: $p_H = 4{\cdot}183 \pm 0{\cdot}002$

Damit ist die Säurestufe der 10^{-4} mol. $NaHCO_3$-Lösung, die mit 99·7 bzw. 100 %iger Kohlensäure gesättigt worden ist, ermittelt worden. Bei Anwendung der 100 %igen Kohlensäure verkleinert sich der p_H-Wert der Bicarbonatlösung um $\sim 0{\cdot}001$. Da aber die Kohlensäure aus den Bomben oft etwa 99·7 % Kohlensäure enthält, so ist für den praktischen Gebrauch gerade die oben angegebene Säurestufe, die sich auf 99·7 %iges CO_2 bezieht, am geeignetsten.

Diese Messungen und Berechnungen wurden noch bei 38° und 0° C wiederholt und die Meßergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 wiedergegeben.

Tabelle 3.

Die Kette: Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, S %iges CO_2 | KCl | Veib. Lös. | Chinh.

38° C.

S (%)	B (mm)	E (mV)	E (mV) red. auf 1 Atm. Luftdruck	Versuch
99·7	758·0	— 133·3	— 133·25	6
0·0981	763·5	— 306·4	— 306·5	7

Tabelle 4.

Die Kette: Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, S %iges CO_2 | ges. KCl | Veib.Lös. | Chinh.

0° C.

S (%)	B (mm)	E (mV)	E (mV) red. auf 1 Atm. Luftdruck	Versuch
99·7	752·0	— 105·4	— 105·2	8
0·0981	752·0	— 253·0	— 252·7	9

Aus diesen Versuchswerten berechnet sich für die 10^{-4} mol. Bicarbonatlösung, durch welche 99·7 %ige Kohlensäure geleitet worden ist, daß:

bei 38° C $p_H = 4{\cdot}239$

und

bei 0° C $p_H = 4{\cdot}042$

ist.

Hier ist also wegen der Unsicherheit des Diffusionspotentials der Kette:

Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2 | ges. KCl |

10^{-4} mol. $NaHCO_3$, S % iges CO_2 Chinh.

das Diffusionspotential unberücksichtigt geblieben. Da wir aber haben zeigen können, daß das Diffusionspotential dieser Kette zumindest + 0·28 mV ist, so kann wenigstens diese Korrektur angebracht werden. Das gemessene positive Potential dieser Kette muß folglich um diesen Betrag (0·28) abnehmen.

Es berechnet sich nun aus der Gleichung (1), daß:

$$d \ln \bar{H}^+ = -\left(\frac{\bar{Na}^+}{\bar{H}^+} + 1\right) \cdot \frac{F}{RT} \cdot dE$$

oder, da $dE = -3 \cdot 10^{-4}\ V$

ist, so ergibt sich: $d \ln \bar{H}^+ = +0{\cdot}03$

und $d \log \bar{H}^+ = +0{\cdot}01.$

Zu den vorhin berechneten und angegebenen p_H-Werten müssen also außerdem Korrekturen angebracht werden, um die 99·7 %ige Kohlensäure auf 100 %ige und den Barometerstand auf 760 mm reduzieren. Diese Korrekturen sind in der Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. 10^{-4} mol. $NaHCO_3$-Lösung.

Grad	p_H ohne Berücksichtigung des Diffusionspotentials		p_H unter Berücksichtigung des Diffusionspotentials
	99·7 %iges CO_2 Luftdruck B	100 %iges CO_2 Luftdruck 760	100 %iges CO_2 Luftdruck 760
	1	2	3
0	4·042	4·038	4·027
25	4·183	4·181	4·169
38	4·239	4·237	4·225

Bei Anwendung der angegebenen $NaHCO_3$-Lösung als Bezugslösung kann die Kette:

$$H_2 \mid X \mid \text{ges. } KCl \mid \text{Veib.Lös.} \mid H_2$$

gemessen werden und daraus durch Kenntnis der Kette:

Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2, Luftdr. 1 Atm. | ges. KCl | Veib.Lös. | Chinh.

die elektromotorische Kraft der Kette:

Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2, Luftdr. 1 Atm. | ges. KCl | X | Chinh.

gewonnen werden. Und so berechnet sich die Säurestufe der Lösung X.

Wir geben in der Tabelle 6 die elektromotorische Kraft der Kette:

Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2, Luftdr. 1 Atm. | ges. KCl | Veib.Lös. | Chinh.

und die p_H-Werte der Lösung: 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2 bei 1 Atm. Luftdruck wieder.

Tabelle 6.

p_H der Lösung 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2 bei 1 Atm. Luftdruck	Temperatur ° C	EMK der Kette Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2, Luftdruck 1 Atm. | ges. KCl | Veib.Lös. | Chinh.
4·027	0	— 105·2
4·169	25	— 123·8
4·225	38	— 133·25

Die Säurestufe der Veibelschen Lösung.

Die Aktivität der Wasserstoffionen der Veibelschen Lösung (0·01 norm. *HCl*, 0·09 norm. *KCl*) kann nun mit Hilfe der elektromotorischen Kraft der Kette:

Chinh. | 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 %iges CO_2, Luftdr. 760 mm | ges. KCl
Veib. Lös. | Chinh.

und durch Kenntnis der H-Ionenaktivität der Bicarbonatlösung [Tabelle 6, Gleichung (3)] berechnet werden. Da nun die vollständige Berücksichtigung des Diffusionspotentials dabei äußerst unsicher ist, so haben wir hier die p_H-Werte der Veibelschen Lösung ohne und mit Berücksichtigung des Diffusionspotentials wiedergegeben:

Der p_H-Wert der Veibelschen Lösung.

	0°	25°	38°
p_H ohne Berücksichtigung des Diffusionspotentials	2·097	2·087	2·078
p_H mit Berücksichtigung des Diffusionspotentials	2·092	2·086	2·081

Die Säurestufe der Veibelschen Lösung ist auch in allerletzter Zeit von vielen Autoren angegeben worden. Wir haben in der Tabelle 7 unsere vorhin beschriebenen Versuchsergebnisse neben den in der Literatur angegebenen Werten wiedergegeben.

Die Zusammensetzung der Tabelle 7 zeigt uns, daß die verschiedenen Autoren auch in der allerletzten Zeit recht verschiedene p_H-Werte für die Veibelsche Lösung vorschlagen. Von diesen beruhen die Werte von Larsson und Bjilman hauptsächlich auf den verschiedenen, teils früheren Arbeiten von Bjerrum und sie sind durch eine umfassende und grundlegende Arbeit von Bjerrum-Unmack[1]), welche Verfasser den ganzen Stoff eingehend bearbeitet haben, überholt worden und wir haben auch auf Grund dieser Arbeit die p_H-Werte (Bjerrum-Unmack) in der Tabelle angegeben. — Abgesehen von der Arbeit Sørensens beruhen die anderen, hier angegebenen Werte (Kolthoff und Clark) auf den Messungen Scatchards[2]).

[1]) Bjerrum, N. und Unmack, A., Elektrometrische Messungen mit Wasserstoffelektroden in Mischungen von Säuren und Basen mit Salzen. Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. **9** (1929) 1. [2]) Scatchard, G., The activities of strong electrolytes. I. The activity of hydrochloric acid derived from the electromotive force of hydrogen-silver chloride cells. J. Amer. chem. Soc. **47** (I) (1925) 641.

Tabelle 7. p_H-Werte der Bezugslösungen.

Temperatur:	38°	25°	18°	12·5°	0°	Autor
A. 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 99·7 % iges CO_2.	4·239	4·183	—	—	4·042	Kauko und Airola (1937)
B. 10^{-4} mol. $NaHCO_3$, 100 % iges CO_2 bei 1 Atm. Luftdruck, korrigiert in bezug auf das Diffusionspotential	4·225	4·169	—	—	4·027	Kauko und Airola (1937)
Veibelsche Lösung, bezogen auf:						
1. Bicarbonatlösung als Bezugslösung						
a) mit Lösung A und ohne Berücksichtigung des Diffusionspotentials	2·078	2·087	—	—	2·097	Kauko und Airola (1937)
b) mit Lösung B und mit Berücksichtigung des Diffusionspotentials	2·081	2·086	—	—	2·092	Kauko und Airola (1937)
2. Leitfähigkeits- und potentiometrische Messung in der wässerigen CO_2-Lösung ohne Berücksichtigung des Diffusionspotentials.	—	2·082	2·087	2·09	2·084	Kauko[1]) (1933)
3. Leitfähigkeit in der CO_2-Lösung und potentiometrische Messung in der verdünnten Bicarbonatlösung mit Berücksichtigung des Diffusionspotentials (Henderson).	—	2·079	2·084	—	2·09	Kauko und Carlberg[2]) (1935)
4. Potentiometrische Messungen mit graphischen Extrapolationen und Ermittlung des Diffusionspotentials	—	2·064	2·071	—	2·079	Bjerrum und Unmack[3]) (1927)
5. Potentiometrische Messungen unter Zugrundelegung der Arbeiten von Scatchard	—	2·075	—	—	—	Kolthoff[4]) (1930)
6. Aus den Messungen Scatchards.	—	2·076	—	—	—	Clark[5]) (1928)
7. Auf Grund der Arbeiten von Bjerrum . .	—	2·029	—	—	—	Bilman[6]) (1927)
8. Auf Grund der Arbeiten von Bjerrum . .	—	2·093	—	—	—	Larsson[7]) (1922)
9. Potentialmessungen	—	2·04	—	—	—	Sørensen und Lang[8]) (1924)

[1]) Kauko, Y., Eine Bemerkung zur Aktivität der Wasserstoffionen der Veibelschen Lösung bei verschiedenen Temperaturen. J. sci. agric. Soc. Finland 5 (1933) 149. [2]) Kauko, Y. und Carlberg, J., Zur Kenntnis der *H*-Ionen. Soc. Fenn. Comm. 8 (1935) 23. [3]) Bjerrum, N. und Unmack, A., Elektrometrische Messungen mit Wasserstoffelektroden in Mischungen von Säuren und Basen mit Salzen. Dansk Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 9 (1929) 1. [4]) Kolthoff, I. M., Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46 (1930) 401. Zitiert nach: Säure-Basen-Indikatoren. Berlin 1932. S. 73. [5]) Zitiert nach Clark, W. M., The determination of hydrogen ions. London 1928. S. 201. [6]) Bilman, E., L'électrode à quinhydrone et ses applications. Bull. Soc. chim. France (4), 41 (1927) 213. [7]) Larsson, E., Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante einiger Säuren aus elektrometrischen Messungen. Z. anorg. allg. Chem. 125 (1922) 281. [8]) Sørensen, Lindestrøm Lang, zitiert nach Clark, loc. cit., S. 427.

SCATCHARD (loc. cit.) mißt mit großer Genauigkeit die Kette:

$$Pt,\ H_2 \mid HCl,\ AgCl \mid Ag$$

unter Anwendung der verschiedenen HCl-Konzentrationen. Es berechnet sich nun aus der Gleichung:

$$E = E_0 - 118{\cdot}3 \log m - 118{\cdot}3 \log \gamma$$

der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure (γ), wenn die elektromotorische Kraft der Kette (E), die HCl-Konzentration (m) und E_0 bekannt sind. E_0 wird auf Grund der experimentellen Daten graphisch unter Zuhilfenahme der Theorie von DEBYE-HÜCKEL extrapoliert. SCATCHARD findet den Wert:

$$E_0 = 222{\cdot}6 \text{ mV bei } 25° \text{ C.}$$

RANDALL und YOUNG[1]) haben in letzter Zeit diese Messungen wiederholt und fanden:

$$E_0 = 222{\cdot}1 \text{ mV bei } 25° \text{ C.}$$

Mit Hilfe dieses E_0-Wertes und aus den Potentialmessungen der oben angeführten Kette wird dann der Aktivitätskoeffizient der Salzsäure γ_{HCl}, ermittelt.

Genau ebenso wird weiter der Aktivitätskoeffizient von KCl, γ_{KCl}, gefunden.

Die so ermittelten Aktivitätskoeffizienten der Salzsäure und des Kaliumchlorids haben folgende Bedeutungen:

$$\gamma_{HCl} = \sqrt{f_H \cdot f_{Cl}}$$

und

$$\gamma_{KCl} = \sqrt{f_K \cdot f_{Cl}}$$

wenn f die Aktivitätskoeffizienten der entsprechenden Ionen bezeichnet.

f_H wird nun von CLARK, KOLTHOFF und anderen Autoren aus den gefundenen γ_{HCl}- und γ_{KCl}-Werten unter der Annahme, daß $f_K = f_{Cl}$ ist, berechnet.

Die so gefundene Aktivität der Wasserstoffionen wird zur Zeit für am zuverlässigsten gehalten. Doch soll betont werden, daß die Ermittelung des E_0-Wertes immer noch unsicher ist, weil die graphische Extrapolation nicht ganz sicher ausgeführt werden kann. Auch

---

[1]) RANDALL, M. und YOUNG, L. E., The calomel and silver chloride electrodes in acid and neutral solution. The activity coefficient of aqueous hydrochloric acid and the decimolal calomel electrode. J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 995.

das Berechnen des Aktivitätskoeffizienten der H-Ionen beruht auf der unsicheren Annahme, daß: $f_K = f_{Cl}$ ist. Dafür wird aber bei dieser Arbeitsweise das Diffusionspotential gänzlich vermieden.

Bjerrum (loc. cit.) mißt die Kette:

$$Hg \mid Hg\,Cl;\ 0{\cdot}1 \text{ mol. } KCl \parallel 3{\cdot}5 \text{ mol. } KCl \mid HCl, KCl \mid H_2, Pt$$

bei verschiedenen HCl- und KCl-Konzentrationen der H_2-Elektrode. Es läßt sich jetzt schreiben:

$$E_0 = E + (RT/F) \ln \bar{\bar{H}}^+,$$

wenn E die elektromotorische Kraft der Kette bei der Aktivität $\bar{\bar{H}}$ der H-Ionen und E_0 diejenige bei der Aktivität $\bar{\bar{H}}^+ = 1$ bedeutet.

E_0 wird nun so ermittelt, daß bei konstanter Cl-, aber bei abnehmender HCl-Konzentration die elektromotorische Kraft der Kette:

$$E_{0,\,c,\,c_H}$$

bestimmt und der Grenzwert $E_{0,\,c}$ für $\overline{HCl} = 0$ ermittelt wird. Wenn jetzt $c = 0$ (d. h. Cl-Ionenkonzentration $= 0$) wird, so nähert sich $E_{0,\,c}$ dem Grenzwerte E_0. — Nachdem also E_0 ermittelt worden ist, kann die H-Ionenaktivität durch Potentialmessung gefunden werden. Dabei tritt allerdings das Diffusionspotential auf, das aber nach Bjerrum (loc. cit.) durch Extrapolation gefunden wird.

Die vielen graphischen Extrapolationen ebenso wie die Ermittelung des Diffusionspotentials können nicht sehr sicher sein. Dessenungeachtet stimmen die p_H-Werte Bjerrums mit denjenigen Scatchards verhältnismäßig gut überein.

Kauko und Carlberg (loc. cit.) beziehen sich auf sehr genaue Leitfähigkeitsmessungen von Kendall in äußerst schwachen Säurelösungen (Kohlensäure) und vergleichen diese Ergebnisse mit denjenigen ihrer eigenen Potentialmessungen. Dabei tritt wohl ein erhebliches Diffusionspotential auf, aber dieses wird nach Henderson berücksichtigt. Bei den Leitfähigkeitsmessungen ist die Ionenleitfähigkeit der H-Ionen und bei den Potentialmessungen die Ermittelung des Diffusionspotentials unsicher.

Wenn man (Tabelle 7) unsere Versuchsergebnisse (1b) mit denjenigen von Kauko und Carlberg[1]) vergleicht, kann man feststellen, daß die Werte miteinander übereinstimmen. Es muß allerdings

[1]) Kauko, Y. und Carlberg, J., Zur Kenntnis der Aktivität der H-Ionen. Soc. Fenn. Comm. 8 (1935) 23.

hinzugefügt werden, daß das Diffusionspotential in beiden Arbeiten auf die gleiche unzuverlässige Weise berechnet worden ist, so daß die Übereinstimmung als Beweis für die absolute Richtigkeit des ermittelten p_H-Wertes nicht vorgeführt werden kann. Diese Übereinstimmung zeigt aber, daß die ermittelten p_H-Werte bis auf die durch das Diffusionspotential verursachte Unsicherheit richtig sind. Es soll hervorgehoben werden, daß wir unseren p_H-Wert durch gasanalytische Bestimmung der Kohlensäure und durch Messen der elektromotorischen Kraft einer praktisch beinahe diffusionsfreien Kette erzielt haben und daß die Berechnungen von KAUKO und CARLBERG auf den Leitfähigkeitsmessungen der wässerigen Kohlensäure, verbunden mit der Kenntnis der Ionenleitfähigkeit der Wasserstoffionen, beruhen. Die Übereinstimmung unserer Werte mit denjenigen von KAUKO und CARLBERG zeigt, daß unsere gasanalytische und die Leitfähigkeitsmessungen übereinstimmende Werte liefern.

Sehen wir also von dem p_H-Werte der VEIBELschen Lösung ab, der wegen des Diffusionspotentials doch unsicher ist, so können wir auf Grund der oben angeführten Übereinstimmung schließen, daß der ermittelte p_H-Wert der Bicarbonatlösung, der nur durch das kleine Diffusionspotential beeinflußt wird, richtig ist.

Diese unsere Werte werden noch durch die Messungen von SCATCHARD[1]) und die Berechnungen von CLARK[2]) bestätigt. Der p_H-Wert der VEIBELschen Lösung von CLARK beruht, wie bereits erwähnt worden, auf den Potentialmessungen von SCATCHARD. Wenn wir diese Versuche von unserem Gesichtspunkte aus betrachten, können wir sie so deuten, daß SCATCHARD verdünnte Salzsäurelösungen als Bezugslösung anwendet, deren H-Ionenaktivität unter Heranziehen der DEBYE-HÜCKELschen Theorie graphisch extrapolierend ermittelt wurde. Die Arbeit SCATCHARDs ist wohl, wie wir bereits hervorgehoben haben, nicht absolut einwandfrei[3]), doch werden die Messungen von SCATCHARD und der p_H-Wert CLARKs für am zuverlässigsten gehalten und dieser Wert wird auch durch unsere Arbeit unterstützt.

Der absolute Wert der Wasserstoffionenaktivität der VEIBELschen Lösung ist, trotz der Übereinstimmung zwischen den Werten verschie-

[1]) SCATCHARD, G., The activities of strong electrolytes. J. Amer. chem. Soc. **47** (I) (1925) 641. [2]) CLARK, W. M., The determination of hydrogen ions. London 1928. S. 201. [3]) LA MER, V. K., zitiert nach CLARK, loc. cit., S. 468.

dener Autoren, hauptsächlich wegen der Unsicherheit des berechneten Wertes des Diffusionspotentials jedoch unsicher. Der absolute p_H-Wert der Bezugslösung würde uns auch nicht zu den richtigen H-Ionenaktivitäten verhelfen, weil bei jeder Bestimmung der H-Ionenaktivität doch das Flüssigkeitspotential von variierender Größe auftritt und der Endwert wegen dieses Potentials doch unsicher bleibt, soweit das Diffusionspotential nicht sicher ermittelt werden kann.

Die Säurestufe der verdünnten Lösungen kann doch unter Anwendung der 10^{-4} mol. Bicarbonatlösung, gesättigt mit 100%iger Kohlensäure, als Bezugslösung sicher bestimmt werden, weil ja das Diffusionspotential in diesem Falle entweder berechnet oder vernachlässigt werden kann. Da die von uns ausgeführten Potentialmessungen doch unter Anwendung der gesättigten KCl-Brücke durchgeführt worden sind, so sind wir eben bemüht, das Diffusionspotential möglichst einfach auch unter diesen Versuchsbedingungen zu ermitteln.

Über prinzipiell fehlerhafte Verfahren zur Feststellung der Nichtexistenz von Polymorphie.

Von

A. L. Th. Moesveld.

(Eingegangen am 3. 2. 37.)

Es werden einige Methoden, welche beim Studium allotroper Umwandlungen verwendet werden, einer näheren Betrachtung unterzogen.

Der Schluß, daß gewisse Stoffe nur in einer einzigen Modifikation aufzutreten vermögen, darf nicht gezogen werden aus Versuchen, welche nach jenen Verfahren ausgeführt wurden.

Es wird die Wichtigkeit betont, welche den Verzögerungserscheinungen beizulegen ist, falls es sich darum handelt die Existenz allotroper Modifikationen mit dem glatten Verlauf der Kurven, die die physikalischen Eigenschaften eines festen Stoffes als Temperaturfunktion darstellen, in Übereinstimmung zu bringen.

Es wurde die elektrische Leitfähigkeit des Zinns zwischen $-78°$ und $+99°$ C ermittelt; die Bedeutung dieser Messungen ergibt sich daraus, daß die gefundenen Werte sich mittels einer glattverlaufenden Kurve darstellen lassen, ungeachtet der Tatsache, daß beim Zinn eine Umwandlungstemperatur bei $+13{\cdot}2°$ C vorliegt.

1. Bereits vor 17 Jahren wurde von Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld[1]) erörtert, weshalb es häufig nicht gelingt gewisse Versuche über die Allotropie von Elementen oder Verbindungen zu reproduzieren. Dessen ungeachtet werden noch heute in mancher Abhandlung Zweifel ausgesprochen über die Realität gewisser polymorpher Umwandlungen, ja, die Existenz derselben wird dort in bestimmten Fällen nachdrücklich verneint.

Nun stützen sich die in solchen Arbeiten gezogenen Schlußfolgerungen meist auf Versuche, welche in keinerlei Weise zu der reellen Existenz von polymorphen Formen im Widerspruch stehen, und sicherlich können die Ergebnisse derartiger Versuche niemals die Unmöglichkeit der betreffenden Polymorphie beweisen.

Wir beabsichtigen im folgenden eine kurze Erörterung über die Erscheinungen der Polymorphie zu geben und dabei einige der genannten Arbeiten näher zu betrachten. Außerdem aber beschreiben wir hier einige, neuerdings von mir ausgeführte, Untersuchungen über das Zinn in ihrem Zusammenhang mit dem obengenannten Problem.

2. Die Erscheinung der Polymorphie (physikalische Isomerie) tritt bekanntlich bei den chemischen Verbindungen und den Ele-

[1]) Cohen, E. und Moesveld, A. L. Th., Z. physik. Chem. **94** (1920) 450.

menten häufig auf. Falls es sich um Elemente handelt, benutzen manche Autoren dafür auch den Namen „Allotropie", während andere einen Unterschied zwischen Elementen und Verbindungen nicht machen. Besitzen die verschiedenen Modifikationen ihre eigenen Stabilitätsgebiete, welche durch einen Umwandlungspunkt voneinander getrennt sind, so sprechen wir von Enantiotropie. Ist dagegen eine der betreffenden Formen stets metastabil, d. h. besitzt dieselbe nicht ein eigenes Stabilitätsgebiet, so belegen wir die Erscheinung mit dem Namen Monotropie. Jede Modifikation wird durch ein spezielles Gitter charakterisiert, deshalb ist die Röntgenanalyse bei dem Studium der physikalischen Isomerie von höchster Bedeutung. Die physikalischen Eigenschaften eines Kristalls werden von dessen Gitter bestimmt, so daß deren Feststellung beim Studium der Polymorphie großer Wert beizulegen ist. Hierbei sind indes folgende Punkte sorgfältigst in Betracht zu ziehen:

a) Änderungen der physikalischen Eigenschaften eines Stoffes können von anderen Faktoren bedingt werden als von dem Vorliegen von Allotropie, wie z. B. von chemischen Verunreinigungen, der Korngröße usw. Folglich ist das Eintreten von Änderungen der physikalischen Eigenschaften eines Stoffes, wie dieselben infolge einer speziellen Vorbehandlung oder im Laufe der Zeit eintreten können, ohne weiteres keineswegs ein Beweis für das Vorhandensein physikalischer Isomerie.

b) Häufig kommt es vor, daß eine oder mehrere der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen eines bestimmten Stoffes nahezu dieselben sind. In einem derartigen Fall ist auf die betreffenden Eigenschaften nur wenig oder auch gar kein Wert zu legen als Kriterium für das Vorhandensein von Polymorphie; dennoch schließt der nur geringe Unterschied zwischen den Eigenschaften Allotropie nicht aus.

c) Die Stabilisierung, die Umwandlung einer Modifikation in eine andere unter Abnahme des (freien) Energieinhalts des Systems als Ganzes, stellt eine heterogene Reaktion dar und als solche ist sie im allgemeinen hartnäckigen Verzögerungen ausgesetzt, und zwar nicht allein in ihrer Umwandlungsgeschwindigkeit, sondern auch in der Bildungsgeschwindigkeit von Kernen der stabilen Form. So liefert uns das Vorkommen des Aragonits ein Beispiel für eine Verzögerung, welche während geologischer Zeiträume zu existieren imstande ist. Falls eine Hemmung der Stabilisierung stattfindet, ist das Studium einer bestimmten physikalischen Eigenschaft als Tem-

peraturfunktion zur Feststellung der physikalischen Isomerie völlig wertlos. Es bezieht sich ja in diesem Falle die betreffende Eigenschaft stets auf ein und dieselbe Modifikation, welche dann in einem gewissen Teil des untersuchten Temperaturintervalls außerhalb ihres Stabilitätsgebietes untersucht wurde.

3. Es ergibt sich, daß der Schluß, daß in einem bestimmten Falle Enantiotropie nicht vorliegt, niemals gezogen werden darf auf Grund des Fehlens von Diskontinuitäten im Werte bzw. in der Richtung der Kurve, welche irgendwelche physikalische Eigenschaft (wie Dichte oder elektrische Leitfähigkeit) als Temperaturfunktion darstellt. Auch darf jene Tatsache niemals zu dem Ausspruch führen, daß die betreffende Substanz nur in einer einzigen Modifikation vorkommen kann. Das Fehlen von Knicken bzw. Diskontinuitäten in dem Diagramm kann sehr wohl eine Folge sein von den in § 2 unter a und b genannten Ursachen.

Während nunmehr das Vorhandensein von Polymorphie sich mittels der Röntgenanalyse nachweisen läßt, falls für eine bestimmte chemische Substanz mehrere Gitter gefunden werden, ist das Umgekehrte nicht der Fall. Gelingt es nicht, mehr als ein Gitter aufzufinden, so dürfen wir hieraus niemals den Schluß ziehen, daß Polymorphie in dem betreffenden Falle nicht möglich ist. Es können mehrere Ursachen für dieses Mißlingen vorliegen. Die gewöhnliche Röntgenanalyse — nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren — erfordert, daß die zu untersuchende Substanz fein gepulvert wird, und diese Manipulation führt öfters zu einer völligen Umwandlung in die stabile Form[1]).

Gelangen Drähte zur Untersuchung, so ist die Chance groß, daß es gar nicht gelingt eine polymorphe Umwandlung herbeizuführen: je weniger kompakt das Material ist, um so leichter läßt sich eine Verzögerung der Umwandlung umgehen.

Handelt es sich um das Studium einer Änderung der physikalischen Eigenschaften einer Substanz mit der Temperatur, so sind die in § 2 unter a genannten Punkte in Betracht zu ziehen. Das besagt indes nicht, daß ein positiver Schluß über das Vorliegen von Polymorphie wertlos wird, falls die Untersuchung auf Verunreinigungen ein positives Resultat geliefert hat. Sind diese in geringer Menge vorhanden, so kann diese Tatsache niemals zu größeren Dis-

[1]) COHEN, E. und ADDINK, N. W. H., Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 188, speziell § 15.

kontinuitäten in dem Diagramm der physikalischen Eigenschaften führen, z. B. infolge einer Bildung von Mischkristallen mit der untersuchten Substanz.

Andererseits aber wird die Gegenwart einer geringen Menge spezifischer Verunreinigungen öfters unbedingt erfordert, um eine polymorphe Umwandlung in Gang zu setzen und eine meßbare Reaktionsgeschwindigkeit aufrecht zu erhalten. Eine Änderung des Volumens bzw. des elektrischen Leitvermögens, welche die Umwandlung begleitet, hängt dann von der Menge der stabilisierten Substanz, nicht aber von irgendwelcher Reaktion der Verunreinigung mit dem untersuchten Stoffe ab. Zinn liefert uns ein Beispiel dafür, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit in hohem Maße gegen das Vorhandensein geringer Spuren von Fremdstoffen empfindlich ist[1]). Der Zusatz von 0·01 bis 0·05 Gewichtsproz. *Zn* vergrößert die Umwandlungsgeschwindigkeit des weißen Zinns in das graue sehr merklich. Größere Zinkzusätze haben einen verlangsamenden Einfluß.

4. Der Schluß, den man in mancher Abhandlung findet, daß eine bestimmte Substanz „nur in einer einzigen Modifikation zu existieren vermag", ist irreführend. Meist fußt derselbe auf einem fruchtlosen Suchen nach anderen Modifikationen, das dann dazu führt, daß die beobachteten Diskontinuitäten nicht auf Polymorphie, sondern auf eine andere Ursache zurückgeführt werden. In einem solchen Falle darf nur als festgestellt gelten, daß bis jetzt keine allotrope Form bekannt ist. Selbst falls es möglich wäre die Differenz zu berechnen zwischen der freien Energie der verschiedenen Gitter, in welchen eine bestimmte Substanz kristallisieren könnte, und es sich dabei herausstellen sollte, daß in allen Fällen der Unterschied zwischen der freien Energie gegen die der stabilen Modifikation ein bedeutender wäre, so dürfte man dennoch nicht weitergehen, als daraus zu schließen, daß andere Modifikationen, deren Gitter wir berechnen, falls dieselben bestehen sollten, sehr instabil sein würden.

Dies besagt aber nur, daß je geschickter der Experimentator ist, die Chance, daß es ihm gelingen würde andere Modifikationen darzustellen, eine um so größere wird.

Schwieriger ist es im Falle einer vermuteten Monotropie, das Eintreten langsamer Änderungen der physikalischen Konstanten (speziell der Dichte) bei konstanter Temperatur zu deuten. Hier

[1]) Cohen, E. und van Lieshout, A. K. W. A., Proc. Acad. Amsterdam **39** (1936) 352. Auch Z. physik. Chem. (A) **177** (1936) 331; (A) **178** (1937) 221.

liegt eine Stabilisierung bei allen Temperaturen vor, da die monotrope Form nirgends ihr eigenes Stabilitätsgebiet besitzt. Dies bedeutet, daß die die Umwandlung begleitende Änderung der physikalischen Eigenschaften stets in derselben Richtung stattfindet. Liegt indes Enantiotropie vor, so tritt eine Umkehrung der relativen Stabilität der beiden Modifikationen ein, sobald die Umwandlungstemperatur überschritten wird, und folglich wechselt damit auch die Änderung der physikalischen Eigenschaften, welche während der Stabilisierung studiert wurden, ihr Zeichen. Diese Tatsachen setzen uns in Stand, in einfacher Weise zwischen einer Enantiotropie als umkehrbarem Vorgang und einer Rekristallisation (welche nicht umkehrbar ist) zu unterscheiden; andererseits ist aber die Entscheidung zwischen dem Vorliegen der letzteren und einer Monotropie erheblich schwieriger, besonders wenn die auftretende Änderung der studierten physikalischen Eigenschaften eine geringe ist. Dies kann dann nicht allein der geringen Differenz zwischen den physikalischen Eigenschaften der beiden Formen zuzuschreiben sein, sondern ebenfalls der Tatsache, daß es sehr häufig nicht möglich ist, monotrope Formen völlig frei von der stabilen Modifikation darzustellen, da die Stabilisierung mit meßbarer Geschwindigkeit eintreten kann, sobald die monotrope Form zu kristallisieren anfängt. Die Möglichkeit liegt vor, daß das untersuchte Objekt nur eine geringe Menge der metastabilen Form enthält und dementsprechend ist dann die Röntgenanalyse nicht imstande, die Linien dieser Modifikation zu zeigen zwischen den stark ausgeprägten Linien einer stabilen Form, welche in großem Überschuß vorhanden ist.

5. M. C. Neuburger publizierte 1936 eine Monographie „Die Allotropie der chemischen Elemente und die Ergebnisse der Röntgenographie“[1]), in welcher er eine Zusammenfassung über die Polymorphie der Elemente zu bringen beabsichtigte. Der Autor betrachtet die Ergebnisse der Röntgenanalyse mit Recht als von großer Bedeutung; er irrt sich indes, wenn er sich auf Grund der Tatsache, daß man innerhalb des ganzen Temperaturintervalls, in welchem die betreffende Substanz untersucht wurde, dasselbe Röntgendiagramm findet, auf das Nichtvorhandensein von Allotropie zu schließen berechtigt glaubt.

Er macht drei wohl sehr subtile Unterschiede zwischen folgenden Fällen:

[1]) Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Neue Folge, 30. Stuttgart 1936.

a) Allotrope Modifikationen sind nicht bekannt beim *Cu*, *Ag*, *Au* (S. 25), *Mo* (S. 36), *Ga*, *Zn* (S. 54).

b) Es existieren keine allotropen Formen des *Pt*, *Va*, *Nb*, *Ta* (S. 37), *Zn*, *Cd*, *Hg* (S. 53).

c) Die Möglichkeit des Auftretens von Allotropie beim *Pd* (S. 26), *Th*, *Hf* (S. 39) wird nicht verneint, indes wurden bisher derartige Modifikationen bei jenen Elementen nicht aufgefunden.

Wir haben in § 3 bereits betont, daß es niemals zulässig ist zu sagen, daß Allotropie in einem bestimmten Fall nicht existiert.

NEUBURGERS Aussage auf S. 9 der genannten Schrift: „Alle Untersuchungsverfahren können nur dann richtige Ergebnisse liefern, wenn reine Stoffe untersucht werden. Gerade diese eigentlich selbstverständliche Forderung wurde früher häufig nur ungenügend berücksichtigt", ist dazu angetan zu ernsten Mißverständnissen Anlaß zu geben. Es ist zuzugeben, daß in einem Spezialfall die beobachteten Erscheinungen fälschlich dem Vorhandensein von Polymorphie zugeschrieben werden können, statt einer Rekristallisation oder einer Mischkristallbildung. Andererseits ist öfters die Gegenwart geringer Mengen von Verunreinigungen absolut erforderlich, um die Stabilisierungsgeschwindigkeit derart zu beschleunigen, daß dieselbe meßbar wird[1]). Es ist eine bekannte Tatsache, daß im allgemeinen eine wiederholte Reinigung die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen bis auf Null herabzusetzen imstande ist.

NEUBURGER[2]) und auch andere Autoren[3]) weisen mit Recht darauf hin, daß die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens bei verschiedenen Temperaturen ein sehr empfindliches Verfahren darstellt zur Auffindung von Änderungen (allotropischen sowohl wie solchen anderer Art) in einem metallischen Leiter. Dieses Verfahren verliert indes seinen Wert, falls, infolge hartnäckiger Verzögerung, die betreffende Umwandlung nicht eintritt, so daß das untersuchte Objekt keine Änderung erfährt.

A. SCHULZE[4]) macht in seiner unten zitierten Abhandlung mehrere Fehler. Er schreibt auf S. 667: „Erst wenn an einem sehr reinen *Al* der elektrische Widerstand, der bekanntlich das empfindlichste

[1]) Vgl. die Bemerkungen oben S. 458 über den Einfluß von Spuren Zink auf die Stabilisierung des weißen Zinns in die graue Modifikation bei −50° C. [2]) Vgl. S. 9 seiner auf S. 459 zitierten Schrift. [3]) SCHULZE, A., Z. Physik **49** (1928) 146. Metallwirtsch. **12** (1933) 667. Chem. Zeitung **61** (1937) 87, 108. [4]) SCHULZE, A., Metallwirtsch. **12** (1933) 667.

Reagens auf konstitutionelle Änderungen darstellt, keine Anzeichen für eine allotrope Umwandlung aufweist, dürfte der einwandfreie Beweis für ihr Nichtvorhandensein erbracht sein."

Erstens: Der Beweis der Nichtexistenz einer Allotropie in einem bestimmten Falle läßt sich niemals erbringen.

Zweitens: Selbst das empfindlichste Verfahren wird unbrauchbar, falls die betreffende Umwandlung infolge einer Verzögerung nicht eintritt, und

Drittens: Durch die Verwendung eines sehr reinen Aluminiums begünstigt man in hohem Maße das Auftreten einer solchen Verzögerung.

Die Röntgenversuche von A. J. ALICHANOV[1]) sind ebenfalls nicht dazu geeignet sein negatives Ergebnis zu stützen (§ 3).

Kurz, der Schluß, daß Aluminium einen Umwandlungspunkt nicht besitzt, ist aus mehreren Gründen nicht mit den experimentell festgestellten Tatsachen in Übereinstimmung und logisch nicht zulässig. Da indes O. TIEDEMANN[2]) in sehr klarer Weise die logischen Einwände gegen die Voraussetzungen von SCHULZE (und vielen andern) betont hat, begnügen wir uns damit, auf TIEDEMANNS Arbeit hinzuweisen.

6. Dieselben Einwände lassen sich gegen den Schluß von P. HIDNERT[3]) anführen, wo es sich um die Nichtexistenz einer Polymorphie beim Antimon handelt. Der glatte Verlauf der Ausdehnungskurven beweist nach der Meinung des Autors, daß „there is no polymorphic transition between 10° C and 560° C" (a. a. O., S. 540), während man auf Grund seiner Messungen nur zu dem Schlusse berechtigt ist, daß unter den obwaltenden Bedingungen eine solche Umwandlung tatsächlich nicht stattgefunden hat. Diese Bedingungen, d. h. die Verwendung von gegossenen Objekten mit Querschnitten von 10×9, 15×7 bzw. 14×7 mm bei einer Länge von 300 mm sind ideal für eine enorme Verzögerung der Stabilisierung.

Die Dichten der drei Objekte betrugen bei 25° C: 6·630, 6·656 bzw. 6·684. Der Autor äußert sich darüber mit den Worten: „the large differences of density are doubtless to be explained by the formation of microscopic cavities, on account of unequal contraction in different directions of the crystal grains in cooling from the melting point. The cavitation is different, for the mean orientation of each sample is not the same." Es ist möglich, daß dies tatsächlich die

[1]) ALICHANOV, A. J., Z. Metallkde **21** (1929) 127. [2]) TIEDEMANN, O., Metallwirtsch. **12** (1933) 669. [3]) HIDNERT, P., Bur. Stand. J. Res. **14** (1935) 523.

Ursache der verschiedenen Dichten ist, aber dies schließt das Vorhandensein von Polymorphie keineswegs aus als eine sehr wahrscheinliche Ursache der beobachteten Erscheinung.

Dasselbe gilt für die Erklärung der verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten, $8{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$ bzw. $11{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$. Die Wahrscheinlichkeit, daß Einzelkristalle mit einem Durchschnitt von 3·5 mm sich stabilisieren, ist äußerst gering; dieselben können indes Gemische von polymorphen Formen nicht sein, so daß eine viel bessere Übereinstimmung in ihren physikalischen Eigenschaften zu erwarten wäre.

7. F. Simon und E. Vohsen[1]) haben versucht, die am *Zn* und *Cd* beobachteten Tatsachen auf andere Weise zu erklären, als durch die Annahme des Vorhandenseins von Allotropie. Die Röntgenanalyse ergab, daß Rekristallisation sowie die Bildung größerer Kerne hier möglicherweise eine Rolle spielen. Dies würde polymorphe Umwandlungen nicht ausschließen, aber auch hier begünstigte die Verwendung der Metalle in Drahtform die Verzögerung der Stabilisierungsgeschwindigkeit in hohem Maße.

Wir haben oben (S. 459) bereits die Beschränkungen erörtert, welche beim Heranziehen einer Rekristallisation als Erklärung des Auftretens von geringen umkehrbaren Änderungen der physikalischen Eigenschaften zu berücksichtigen sind. Umgekehrt können derartige Änderungen nicht einer Rekristallisation zugeschrieben werden.

8. Eine unliebsame Folge der Allotropie ist der Zweifel an der Zuverlässigkeit der physikalischen Konstanten fester Stoffe[2]), welcher von dieser Erscheinung hervorgerufen wird. Ein chemisch reiner fester Stoff kann ein Gemenge von allotropen Formen in völlig unbestimmter Zusammensetzung sein, welcher dann beliebige physikalische Konstanten entsprechen. Die Zusammensetzung hängt dann davon ab, bis wie weit die Stabilisierung fortgeschritten ist. Manchmal tritt eine langsame Stabilisierung zutage, wie z. B. in Metallen in Blockform, welche infolge der sich fortdauernd entwickelnden Umwandlungswärme eine um ein Geringes höhere Temperatur als ihre Umgebung aufweisen, falls man dieselben in Dewar-Gefäßen[3]) aufbewahrt.

[1]) Simon, F. und Vohsen, E., Z. physik. Chem. **133** (1928) 165. [2]) Vgl. die seit 1920 von Ernst Cohen und A. L. Th. Moesveld und Mitarbeitern in dieser Zeitschrift unter dem Titel „Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie" veröffentlichten Abhandlungen. [3]) Moesveld, A. L. Th., Chem. Weekbl. **25** (1928) 702. Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 423.

Im allgemeinen aber geht die Stabilisierung zu langsam vor sich, als daß man dieselbe nachweisen könnte, speziell wenn sie sich fast völlig vollzogen hat.

Wenn es sich um die Dichte eines festen Stoffes handelt, so können wir aus den bei der Röntgenanalyse erhaltenen Daten den genauen Wert, der einer bestimmten Modifikation zukommt, selbst dann ermitteln, falls eine zweite Modifikation gleichzeitig vorhanden ist. Ist eine genügende Menge der letzteren zugegen, so kann es schwierig sein, die Linien des DEBYE-SCHERRER-Diagramms zu deuten, indes läßt sich die gesuchte Dichte mittels einiger starken Linien berechnen, welche einer geringen Menge der zweiten Form nicht zugeschrieben werden können. Es liegt hier somit ein Verfahren zur Kontrolle der physikalischen Reinheit einer Substanz vor, indem wir die Röntgendichte mit der auf pyknometrischem Wege ermittelten vergleichen.

Bei anderen physikalischen Eigenschaften existiert diese direkte Beziehung zu dem Gitter der Substanz nicht; infolgedessen bleibt eine sehr unliebsame Unsicherheit über deren Größebestimmung bestehen. Die ermittelten physikalischen Konstanten können falsch sein, selbst um einen sehr beträchtlichen Betrag, sie können aber auch richtig sein, falls die untersuchte Substanz zufälligerweise völlig stabilisiert war.

Diese Tatsachen bilden wiederum eine Quelle für Mißverständnisse, und man erhält häufig den Eindruck, daß die Autoren, welche über zweifelhafte Fälle von Allotropie schreiben, nicht nur eine andere Erklärung[1]) der beobachteten Erscheinungen heranziehen, sondern das Problem als endgültig erledigt betrachten, wobei sie sich auf den Standpunkt stellen, daß der Beweis für die Nichtexistenz anderer Modifikationen erbracht ist. Wahrscheinlich werden sie dabei geleitet von dem Wunsche, das enorme Material der physikalischen Konstanten fester Stoffe, welches sich im Laufe der Zeit in der Literatur angesammelt hat, zu retten.

F. SIMON und E. VOHSEN[2]) gehen selbst so weit, daß sie den Schluß ziehen, daß, falls das Cadmium tatsächlich in mehr als einer einzigen Modifikation auftreten könnte, dies die Unzuverlässigkeit des WESTON-Normalelements zur Folge haben würde.

[1]) Dieselbe kann in bestimmten Fällen richtig sein, aber dies läßt die uns hier beschäftigende Frage unberührt. [2]) SIMON, F. und VOHSEN, E., Z. physik. Chem. **133** (1928) 165.

Es liegt aber ein ganz anderer Grund vor für die Abweichungen, welche das „gesetzliche" Cadmiumnormalelement häufig aufweist, und zwar in der zu hohen Cadmiumkonzentration des in jenem Element verwendeten Cadmiumamalgams[1]). Dieser Grund steht nicht in irgendwelchem Zusammenhang mit einer möglichen Metastabilität des metallischen Cadmiums. Die Sache ist einfach die, daß die „gesetzliche" Konzentration eine zu hohe ist und in der Nähe von 0° C außerhalb des Gebietes der heterogenen Amalgame fällt, so daß das Amalgam dann homogen werden kann. Tritt dies ein, so wird die elektromotorische Kraft des Elements fehlerhaft, d. h. sie entspricht nicht länger dem Werte, welcher sich aus der internationalen Formel ergibt.

Daß eine allotrope Form des Cadmiums[2]), welche oberhalb der Umwandlungstemperatur 70° C stabil ist, im WESTON-Element eine Rolle spielt, ist höchst unwahrscheinlich. Es könnte dies nur der Fall sein, wenn sich[3]) die Grenzkurven des Mischkristallgebietes derart ändern würden, daß infolgedessen die Zusammensetzung des „gesetzlichen" Amalgams irgendwo zwischen 40° und 0° C in das homogene Gebiet fallen würde.

9. Das Studium der elektrischen Leitfähigkeit eines Zinndrahtes kann dazu dienen die oben erörterten Prinzipien näher zu beleuchten und darzutun, zu welchen Konsequenzen die von A. SCHULZE u. a. gezogenen Schlüsse uns führen in einem Falle, in welchem die Existenz von Polymorphie unzweifelhaft nachgewiesen ist.

Zinn läßt sich leicht in sehr reinem Zustand darstellen. Die elektrische Leitfähigkeit (welche bekanntlich sehr empfindlich ist gegen konstitutionelle Änderungen des Metalls) eines dünnen Zinndrahtes kann mit großer Genauigkeit ermittelt werden, und wohl niemand zweifelt heute an der Existenz von zwei allotropen Formen des Zinns, des weißen und des grauen. Die Umwandlungstemperatur ist von ERNST COHEN und A. K. W. A. VAN LIESHOUT[4]) auf 13·2° C ermittelt worden.

Wir bestimmten zwischen −80° C und + 99° C das Leitvermögen eines solchen Drahtes, welcher einen Durchmesser von 0·18 mm hatte

[1]) COHEN, E. und MOESVELD, A. L. TH., Z. physik. Chem. **95** (1920) 285. [2]) COHEN, E. und HELDERMAN, W. D., Z. physik. Chem. **87** (1914) 409. [3]) Wobei dann diese Form metastabil bleiben müßte in Berührung mit ihrer Lösung in Quecksilber. [4]) COHEN, E. und VAN LIESHOUT, A. K. W. A., Z. physik. Chem. (A) **173** (1935) 32.

und dessen Länge etwa 2 m betrug. Derselbe war auf einen Zylinder aus Chamotte gewickelt.

Die Herstellung der Zinndrähte erfolgte, indem man Bankazinn (dessen Verunreinigung 0·05 Gewichtsproz. betrug) erhitzte und es sodann durch eine feine Öffnung preßte, wobei der gebildete Draht mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 2 cm/sec aus der Öffnung trat. Die Enden des Drahtes löteten wir an Kupferstäbchen von 2 mm Durchmesser. Der Widerstand des untersuchten Drahtes betrug bei 15° C etwa 12 Ω. Auch verwendeten wir einen Platindraht (0·10 mm Durchmesser), der, wie auch der Zinndraht, in flüssigem Paraffin während 20 Stunden auf 160° C gealtert wurde. Nach dieser Behandlung zeigte der *Pt*-Draht eine geringe Widerstandsänderung. Nach Wiederholung des Erhitzens war der Widerstand unverändert geblieben.

Bei der Untersuchung zwischen 0° und −78° C befanden sich beide Drähte in einem mit Hexan gefüllten Glasrohr; zwischen 0° und 99° C in flüssigem Paraffin. In letztgenanntem Temperaturintervall fanden die Messungen statt bei Temperaturen, die je 10° auseinander lagen. Zu diesem Zweck brachten wir die Glasrohre in einen geschlossenen Zylinder aus Kupfer, welcher 2·5 Liter faßte, und durch welchen Wasser mittels eines Ultrathermostats (nach Höppler, Typus *H*) gepumpt wurde. Die Temperatur des Wassers wurde mittels eines elektrischen Kontaktthermometers reguliert. Die Temperaturen, bei welchen die Widerstandsmessungen stattfanden, bestimmten wir mittels eines Thermometers, welches von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Berlin-Charlottenburg kontrolliert war. Dieses befand sich in dem Kupferzylinder. Bei 0° befanden sich die Glasrohre in schmelzendem Eis, welches stark gerührt wurde.

Wir kontrollierten zwei Alkoholthermometer beim Schmelzpunkte des Quecksilbers. Dies ließen wir in einem Glasrohr, welches von Alkohol umgeben war, langsam erstarren. Die Temperatur des Alkohols wurde etwas unterhalb der des Schmelzpunktes des Quecksilbers gehalten, indem wir der Flüssigkeit kleine Mengen festen Kohlendioxyds zusetzten.

Sodann ermittelten wir den Widerstand der beiden Drähte bei −38·87° C (dem Schmelzpunkt des Quecksilbers), indem wir die betreffenden Glasrohre in ein Dewarsches Gefäß setzten, welches Alkohol enthielt. Dieser wurde stark gerührt und auf einer konstanten Tem-

peratur gehalten ($\pm 0{\cdot}02°$) durch Zusatz kleiner Mengen von festem Kohlendioxyd. Dabei wurden die Alkoholthermometer, welche vorher kontrolliert waren, häufig abgelesen.

Es ergab sich, daß der Widerstand des *Pt*-Drahtes, welcher bei 0°, 10°, ... 99° C und bei $-38{\cdot}87°$ C gemessen wurde, sich als Funktion der Temperatur mittels folgender Gleichung darstellen ließ:

$$W_t = 41{\cdot}003^5 + 1{\cdot}071\,\frac{t-50}{10} - 0{\cdot}0019\left(\frac{t-50}{10}\right)^2. \qquad (1)$$

In unserer Tabelle 1 sind sowohl die gemessenen, als die nach Gleichung (1) berechneten Widerstände aufgeführt.

Tabelle 1. Widerstand des Platin- und des Zinndrahtes zwischen $-80°$ und $+100°$ C.

	Widerstand des *Pt*-Drahtes			Widerstand des *Sn*-Drahtes		
T	$W_{gef.}$	$W_{ber.}$	Differenz $\cdot 10^3$	$W_{gef.}$	$W_{ber.}$	Differenz $\cdot 10^3$
99·10	46·223	46·217	−6	$15{\cdot}732_5$	15·724	-8_5
90·00	$45{\cdot}249_5$	45·257	$+7_5$	15·260	15·263	+3
80·00	$44{\cdot}201_5$	$44{\cdot}199_5$	−2	14·762	$14{\cdot}763_5$	$+1_5$
70·00	43·148	43·138	−10	$14{\cdot}267_5$	$14{\cdot}259_5$	−8
60·00	42·075	$42{\cdot}072_5$	-2_5	13·769	13·771	+2
50·00	41·006	$41{\cdot}003_5$	-2_5	$13{\cdot}277_5$	13·282	$+4_5$
40·00	39·929	$39{\cdot}930_5$	$+1_5$	$12{\cdot}793_5$	12·797	$+3_5$
30·00	38·850	38·854	+4	12·312	$12{\cdot}315_5$	$+3_5$
20·00	37·769	$37{\cdot}773_5$	$+4_5$	$11{\cdot}834_5$	$11{\cdot}838_5$	+4
10·00	36·683	36·689	+6	$11{\cdot}362_5$	11·366	$+3_5$
0·00	$35{\cdot}601_5$	$35{\cdot}600_5$	−1	10·899	$10{\cdot}897_5$	-1_5
−10·00		34·509		10·438	$10{\cdot}432_5$	-5_5
−20·00		$33{\cdot}413_5$		9·979	9·972	−7
−30·00		32·314		9·521	9·515	−6
−38·87	31·336	$31{\cdot}335_5$	-0_5	9·121	$9{\cdot}114_5$	-6_5
−50·00		$30{\cdot}103_5$		8·612	$8{\cdot}619_5$	$+7_5$
−60·00		$28{\cdot}992_5$		8·165	$8{\cdot}171_5$	$+6_5$
−70·00		$27{\cdot}877_5$		7·724	7·730	+6
−78·1		$26{\cdot}975_5$		7·378	7·377	−1

Der Platindraht wurde nunmehr als Widerstandsthermometer benutzt bei $-10°$, $-20°$ C ... bis $-70°$ C, während die Alkoholthermometer nur als Indikatoren Verwendung fanden zwecks Konstanterhaltung der Temperatur.

Die Temperatur, bei welcher eine Messung ausgeführt wurde, hielten wir stets während wenigstens 30 Minuten konstant, nachdem der Widerstand des *Pt*-Drahtes den Wert erreicht hatte, welcher der gewünschten Temperatur entsprach[1]).

[1]) Mehrmals hielten wir einen Zinndraht während 4×24 Stunden auf Temperaturen zwischen $-50°$ und $-10°$ C. Eine Änderung des Widerstandes bei

Schließlich ermittelten wir die Widerstände des *Pt*- sowie des *Sn*-Drahtes in einem Gemenge von Alkohol und festem Kohlendioxyd, welches noch mäßig gerührt wurde. Mittels unserer Gleichung (1) fanden wir, daß die Temperatur jenes Gemenges $-78{\cdot}1°$ C betrug; dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit direkten Temperaturmessungen[1]).

In unserer Tabelle 1 findet man die Widerstände des *Sn*-Drahtes bei den dort aufgeführten Temperaturen, sowie die nach folgender Gleichung berechneten Widerstände:

$$W_t' = 11{\cdot}366 - 0{\cdot}4708\,\frac{t-10}{10} + 0{\cdot}00205\left(\frac{t-10}{10}\right)^2. \qquad (2)$$

10. Die Tatsache, daß sich der Widerstand eines Zinndrahtes als Temperaturfunktion im Temperaturintervall $-78°$ bis $+99°$ C mittels einer einfachen quadratischen Gleichung darstellen läßt, ebenso wie der des Platindrahts, beweist, daß sich experimentell irgendwelche Diskontinuität in dem Wert des Widerstandes bzw. in der Richtung der Kurve nicht nachweisen läßt.

Wie bereits oben betont wurde, führt diese Tatsache viele Autoren zu dem Schluß, daß Allotropie nicht möglich ist („endgültig ausgeschlossen"). Ziehen jene Autoren nun auch denselben Schluß für das Zinn? Und stellen sie sich auf den Standpunkt, daß das graue Zinn nur ein Gehirngespinst ist und sich nicht in beliebigen Mengen darstellen läßt?

Übrigens ist die Erklärung dieses Verhaltens eines Zinndrahtes sehr einfach. Selbst wenn der Draht während 4×24 Stunden $20°$ bis $60°$ C unterhalb der Umwandlungstemperatur gehalten wird, findet die Umwandlung nicht in meßbarer Weise statt. Sämtliche gemessenen Widerstände beziehen sich somit auf das weiße Zinn, welches teilweise in seinem eigenen Stabilitätsgebiete ($99°$ bis $+13{\cdot}2°$ C), teilweise außerhalb desselben ($13{\cdot}2°$ bis $-78°$ C) untersucht wurde, dessen ungeachtet aber unverändert bestehen blieb.

$-38{\cdot}89°$ bzw. $+30{\cdot}00°$ C gegen denjenigen, welcher bei diesen Temperaturen vorher gefunden war, ließ sich nicht nachweisen.

[1]) Thiel, A. und Caspar, E., Z. physik. Chem. **86** (1914) 257.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Januar 1937.

Bücherschau.

Jordan, P., Anschauliche Quantentheorie. Berlin: Julius Springer 1936. XII, 320 S. Geh. 12.—, geb. 13.80 RM.

Der Verfasser hat sich mit diesem Buche die Aufgabe gestellt, die Grundlagen der heutigen Quantentheorie induktiv von den experimentellen Tatsachen aus zu entwickeln, die zu dieser Theorie geführt haben und dabei die Zwangsläufigkeit aufzuweisen, mit der sich diese Theorie von der sogenannten klassischen Physik aus — zu der hier auch das Relativitätsprinzip zu rechnen ist — über die korrespondenzmäßigen Betrachtungen Bohrs entwickeln mußte. Er hat sich diese Aufgabe gestellt, weil nur eine solche Darstellung der Theorie es demjenigen, der der historischen Entwicklung der Theorie nicht gefolgt ist, ermöglicht, ohne große Schwierigkeiten, Um- und Irrwege wirklich in die Theorie einzudringen und ihre Bedeutung zu erfassen.

Entsprechend der vom Verfasser verfolgten Absicht will das Buch kein Lehrbuch der Quantentheorie sein in dem Sinne, daß darin spezielle Anwendungen der Theorie eingehender behandelt werden; solche Darstellungen gibt es anderwärts genügend. Es werden vielmehr die grundsätzlichen Probleme an solchen Fällen entwickelt, die das Wesentliche hervortreten lassen und klären.

Die ersten drei Kapitel behandeln die heute gesicherten theoretischen Grundlagen, d. h. denjenigen Bereich der Theorie, der sich mit solchen Vorgängen befaßt, bei denen die kinetische Energie der materiellen Partikel klein gegen ihre Ruhenergie ist und daher die Vereinigung von Quantentheorie und Relativitätsprinzip keine Schwierigkeiten bietet. Den Abschluß dieser Kapitel bildet die allgemeine Formulierung des Bohrschen Komplementaritätsprinzips durch die von Dirac und dem Verfasser entwickelte statistische Transformationstheorie. Im 4. Kapitel wird zunächst das Paulische Ausschließungsprinzip behandelt, das als wesentliche Ergänzung zu der allgemeinen Theorie hinzutritt, sowie die daraus fließenden Folgerungen (Bose- und Fermi-Statistik). Darauf wird der heute als gesichert anzusehende Bereich der Theorie verlassen und es folgt die Behandlung der heute nur teilweise gelösten Probleme der Theorie, für welche die Vereinigung von Quanten- und Relativitätstheorie von wesentlicher Bedeutung wird, und die aufs engste mit dem Problem der Quantenelektrodynamik verknüpft sind: So z. B. das Problem der Zerstrahlungs- und Entstehungsprozesse von Elementarteilchen. Den Abschluß des rein physikalischen Teils bildet ein sehr interessanter Versuch des Verfassers zu einer Neutrinotheorie des Lichtes.

Im letzten Kapitel seines Buches setzt sich Jordan mit der allgemeinen Bedeutung der neuen Quantentheorie für die Erkenntnistheorie und das naturwissenschaftliche Denken überhaupt auseinander, sowie insbesondere auch mit der Bedeutung, die die neue Theorie für die Biologie gewinnen kann. Hierbei vertritt er den Standpunkt Bohrs und Heisenbergs, den er als den positivistischen bezeichnet. Von diesem Standpunkt aus sind nur solche Aussagen als sinnvoll anzusehen, deren Richtigkeit oder Falschheit durch Beobachtung zum mindesten im Prinzip erwiesen werden kann. Von diesem Standpunkt aus gesehen, verlieren im Bereich der Quantentheorie bestimmte Begriffe der klassischen Physik und der

Erkenntnistheorie ihren Sinn, bzw. erhalten eine andere Bedeutung. Es sind dies vor allem die Begriffe Subjekt und Objekt in ihrer getrennten Gegenüberstellung und der Begriff der Kausalität im Sinne einer eindeutigen Bestimmtheit eines Endzustandes durch einen Ausgangszustand. Die Bedeutung dieser veränderten Situation für die Biologie, die insbesondere von Bohr hervorgehoben wurde, wird am Schlusse des Buches beleuchtet. Diese Ausführungen eröffnen einen Ausblick, in welcher Richtung der mit der Quantentheorie erreichte Standpunkt auch für diese Wissenschaft bedeutungsvoll werden kann. Allerdings scheint dem Referenten, daß die Ausführungen des Verfassers im einzelnen hier vielfach etwas kühne und gewagte Spekulationen darstellen dürften. Der Verfasser betont aber, daß auch der neugewonnene Standpunkt nicht dazu ausreichen dürfte, die Erscheinungen des Lebens auf die neuen Erkenntnisse in der Physik zurückzuführen.

Der Verfasser, der bekanntlich selbst an der Entwicklung der Theorie einen bedeutenden Anteil hat, erfüllt die Aufgabe, die er sich mit seinem Buche gestellt hat, in souveräner Beherrschung des Gegenstandes durch eine in der Sache, der Anlage und der Durchführung ganz ausgezeichnete Darstellung, die den wesentlichen Inhalt der neuen Theorie und ihren grundsätzlichen Gegensatz zur klassischen Betrachtungsweise in klarster und dabei knapper Weise hervortreten läßt. Das Buch wird daher sicher in hohem Maße dazu beitragen, einem weiteren Kreise von Physikern ein wirkliches Verständnis der neuen Theorie zu vermitteln.

Nach den Vorbemerkungen des Verfassers soll das Buch nun aber auch dazu bestimmt sein, solche Leser, die dem behandelten Gebiet und überhaupt der theoretischen Physik zunächst ferner stehen — wie sie etwa von der Chemie oder den technischen Wissenschaften herkommen — in die Theorie einzuführen. Es soll dabei dem Leser weniger die Aneignung der mathematischen Methodik und Rechenverfahren, als vielmehr ein wirkliches Verständnis des Sinns und der Bedeutung der Theorie vermittelt werden, und zwar, wie der Titel sagt, in „anschaulicher" Weise. Der Verfasser beabsichtigt also eine sehr empfindliche Lücke auszufüllen, die hier trotz der zahlreichen, mehr oder weniger guten Darstellungen der Theorie im Schrifttum zweifelsohne besteht. Das Bestehen dieser Lücke ist nun kein Zufall, sondern durch eine ganz besondere Schwierigkeit bedingt, die ein Autor zu überwinden hat, wenn er diese Lücke wirklich ausfüllen will; durch die Schwierigkeit nämlich, daß ein der Denkweise des theoretischen Physikers fernstehender Leser, also etwa ein Chemiker, erst einmal mit dieser Denkweise, den ihr eigentümlichen Begriffsbildungen und den diesen entsprechenden symbolisch mathematischen Formulierungen der Zusammenhänge und Gesetze auf dem Gebiete der klassischen Theorie vertraut gemacht werden muß, ehe daran gedacht werden kann, ihn zu einem Verständnis der begrifflich viel schwierigeren neuen Theorie hinzuführen. Hinzu kommt, daß ein solcher Leser in der Regel in der rein handwerksmäßigen Handhabung des mathematischen Werkzeuges wenig geübt ist, und infolgedessen noch von dieser Seite her nicht unerhebliche Schwierigkeiten zu überwinden hat.

Diesen genannten Schwierigkeiten wird — vom Standpunkte solcher Leser aus gesehen, leider — in dem vorliegenden Buche nicht Rechnung getragen. Der Verfasser sagt zwar richtig, daß die Anschaulichkeit einer Theorie letzten Endes eine Frage der Gewöhnung sei; und der Physiker, dem die Begriffe der klassischen Physik geläufig sind, der mit ihnen umgehen kann, und der mit der Quantentheorie schon von anderen Darstellungen her einigermaßen vertraut ist, wird nach dem

Studium des Buches die Theorie als viel anschaulicher empfinden als vorher. Der Nichtphysiker aber wird die Darstellung für zu abstrakt und unanschaulich halten und ihr nur sehr schwer oder gar nicht zu folgen vermögen. Er müßte viel langsamer und durch ausführlichere Erläuterungen in die Theorie eingeführt werden, um sich an die ihm fremde Denkweise zu gewöhnen und damit allmählich zu lernen, die Theorie als anschaulich zu empfinden. Die genannte Lücke im Schrifttum über die Quantentheorie bleibt daher für den genannten Leserkreis auch trotz des ausgezeichneten JORDANschen Buches bestehen. Es ist aber überhaupt sehr fraglich, ob diese Lücke durch ein einzelnes Buch ausgefüllt werden kann. Der Referent neigt zu der Ansicht, daß hier nur eine Änderung in der Ausbildung der Naturwissenschaftler, die nicht Fachphysiker sind, helfen kann. Es ist deshalb wohl auch gut, daß der Verfasser eine straffe Form der Darstellung gewählt hat; hätte er sich dem genannten Leserkreis mehr angepaßt, so hätte darunter die Prägnanz und Übersichtlichkeit des Buches gelitten, und der beabsichtigte Zweck, eine für den Nichtphysiker anschauliche Quantentheorie zu schreiben, wäre dann höchstwahrscheinlich auch nicht erreicht worden. — Hervorzuheben ist noch die vorzügliche Ausstattung des Buches und sein verhältnismäßig niedriger Preis. *E. Hückel.*

Fröhlich, H., Elektronentheorie der Metalle (Struktur und Eigenschaften der Materie. Bd. XVIII.) Berlin: Julius Springer 1936. VII, 386 S. 71 Abb. im Text. Geh. 27.— RM., geb. 28.80 RM.

Nachdem 1926 durch DIRAC und FERMI etwa gleichzeitig die Bedeutung des Ausschließungsprinzips für die Quantenstatistik gleichartiger Teilchen erkannt worden war, hat die Elektronentheorie der Metalle nach einer langen Zeit des Stillstandes einen jähen Aufschwung genommen. Heute, nach 10 Jahren, darf man ohne Zögern behaupten, alle einschlägigen Probleme mit Ausnahme der Supraleitung in ihren physikalischen Grundzügen deuten zu können, so daß die weitere Entwicklung wohl hauptsächlich in einer Verfeinerung der mathematischen Methoden und einer entsprechend mehr quantitativen Erledigung von Detailfragen bestehen wird. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß zu diesem Zeitpunkt in dem vorliegenden Band der bekannten Monographiensammlung eine zusammenfassende Darstellung der gewonnenen Einsichten gegeben wird.

Nach einer kurzen Übersicht über die wellenmechanischen Grundlagen, worin wegen des beschränkten Raumes notwendigerweise hin und wieder auf Strenge der Ableitungen zugunsten der Anschaulichkeit verzichtet werden mußte, behandelt Verfasser ausführlich die Erscheinungen der Elektronenemission durch Metalle unter thermischer Anregung oder in äußeren Feldern sowie der Elektronenbeugung an Metallen, ferner die photoelektrischen und optischen Eigenschaften der Metalle, die elektrische Leitfähigkeit von Metallen und Halbleitern, die metallische Bindung und den Para- und Ferromagnetismus der Metalle. Auch der Beitrag der Leitungselektronen zur spezifischen Wärme wird kurz erörtert. Die Tatsachen der Supraleitung werden nur berührt, über die vielen mißlungenen Versuche einer mikroskopischen Deutung wird mit Recht geschwiegen. Dagegen wäre eine etwas ausführlichere Besprechung der von LONDON entwickelten phänomenologischen Theorie nicht unerwünscht gewesen. Auch auf die Theorie der Legierungen wird nur ziemlich beiläufig eingegangen; dies wohl im Hinblick auf das soeben erschienene Buch von MOTT und JONES über jenen Gegenstand.

Sowohl dem Leser, der ohne Kenntnis der Zeitschriftenliteratur einen Einblick in die Metalltheorie gewinnen möchte, als auch dem Spezialisten, der sich über den Stand eines bestimmten Problems schnell zu orientieren wünscht, kann das vorliegende Werk warm empfohlen werden. Eine nach Jahrgängen, und innerhalb der Jahrgänge alphabetisch geordnete Literaturliste erhöht die Nützlichkeit des Buches, dessen Ausstattung vorzüglich ist. *Kronig.*

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Aluminium A. Lieferung 1 bis 3. Berlin: Verlag Chemie. 534 S. 83.— RM.

Wie beim Eisen ist auch beim Aluminium ein Teil B für die Verbindungen, ein Teil A für das Metall abgesondert. In diesem Teil A sind das Vorkommen von *Al* (100 S.), die Gewinnung (170 S.), die physikalischen (110 S.) und chemischen Eigenschaften (160 S.) besprochen, worauf ein 80 Seiten langer Abschnitt über die praktisch so wichtigen Oberflächenbehandlungen folgt. Es werden sich hieran noch Lieferungen über die Aluminiumlegierungen anschließen, soweit sie in der technischen und wissenschaftlichen Literatur behandelt sind, während die Patentliteratur einem besonderen Ergänzungsbande vorbehalten ist. Das Ganze bildet ein imponierendes Werk, worin wohl alle erdenklichen, zur Zeit zu erhaltenden Auskünfte nachgeschlagen werden können, wenn man nur an verschiedenen Stellen genügend sucht. Es unterliegt keinem Zweifel, daß dieses Buch einen nicht unbeträchtlichen Teil dazu beitragen wird, um die zur Zeit überall in der Welt und besonders in Deutschland herrschenden Bemühungen, das in beliebigen Mengen zu erhaltende Aluminium als Ersatzmetall zu verwenden, mächtig zu unterstützen. Gerade, wo schon so viel gearbeitet ist, ist die Kenntnis des Bekannten, an das man anknüpfen kann oder das man nicht neu zu untersuchen braucht, gar nicht genug zu schätzen. *v. Wartenberg.*

Glocker, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlung unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde. 2. umgearb. Aufl. Berlin: Julius Springer 1936. V, 386 S. 315 Abb. im Text. Geb. 33.— RM.

Unter den bekannten Werken über Materialprüfung mit Röntgenstrahlen (Grobstrukturuntersuchung, Spektralanalyse, Kristallstrukturanalyse) hat sich Glockers Buch im Laufe der Jahre seinen eigenen Rang gesichert durch die Fülle sorgfältig gesammelter praktischer Erfahrungen, die klare Darstellung der theoretischen Grundlagen, die zahlreichen Lehrbeispiele und die wertvollen Zahlentafeln für alle diese drei Anwendungsgebiete und die Metallkunde. Die vorliegende Neuauflage trägt diesem praktischen Prinzip durch eine vollständige Umarbeitung unter Aufnahme der neuesten Forschungsergebnisse und technischen Fortschritte in noch vollkommenerer Weise Rechnung, obgleich der Umfang des Werkes nur ganz wenig vergrößert worden ist. Aus dem Inhalt hervorgehoben sei zunächst die vorzügliche Übersicht über die neuesten Hochspannungseinrichtungen, Röntgenröhren, Röntgenspektrographen, Röntgenkameras und Goniometer. Weiterhin ist die ausgezeichnete Wiedergabe der verschiedenen Arten von Röntgenphotogrammen sehr anzuerkennen. Von den umgearbeiteten Kapiteln Grobstrukturuntersuchung, Spektralanalyse, Feinstrukturuntersuchung hat naturgemäß das letztere eine starke Ausweitung erfahren. Bemerkenswert ist hier unter anderem die neue Zusammenstellung der wichtigsten anorganischen Kristallstrukturen, eine kurze Darstellung

der Prinzipien der Kristallchemie, die eingehende Behandlung der Struktur der Metallegierungen mit einer wertvollen Übersichtstabelle (DEHLINGER). Die Bestimmungen von Kristallitgrößen, die Messungen elastischer Spannungen und die Kristalltexturen sind ebenfalls ausführlich abgehandelt. In den mathematischen Anhang ist auch ein Abschnitt über das reziproke Gitter aufgenommen worden.

Die neue Auflage des bewährten Werkes wird von allen Fachkollegen und Studierenden lebhaft begrüßt werden und kann weiterhin der besonderen Wertschätzung gewiß sein. *E. Sauter.*

C. Carrié, Die Porphyrine, ihr Nachweis, ihre Physiologie und Klinik. Leipzig: G. Thieme 1936. Mit 34 Abb. im Text. Kart. 9.— RM.

Dieses aus der SCHREUSSschen Klinik hervorgegangene Buch, dessen Autor selbst mit mehreren Porphyrinarbeiten hervortrat, ist die erste weiter angelegte Monographie über das Thema seit dem schon 1922 erschienenen bekannten GÜNTHERschen Werk. Das Buch ist für Ärzte geschrieben und die Chemie ist daher nur in Form einer den Arzt interessierenden Übersicht wiedergegeben, die aber für die medizinischen Bedürfnisse ausreicht, insbesondere hinsichtlich des qualitativen und quantitativen Nachweises der Porphyrine. Es folgen Kapitel über die Biologie, die Porphyrine bei Pflanzen, Tieren und Menschen, die Porphyrinopathien, die Bedeutung der Porphyrine für die Symptome bei der Porphyrinopathie, Beziehungen der Porphyrine zu Stoffwechselvorgängen, die Umwandlung und Bildung der Porphyrine, Theorien über die Ursache der Porphyrie, Einteilung der Porphyrien, Therapie der Porphyrien. — Jeder Chemiker und Arzt, der sich mit diesen für Biologie und Medizin recht wichtig gewordenen Stoffen zu beschäftigen hat, wird das Buch mit Erfolg benutzen. *H. Kämmerer.*

„British chemicals and their manufacturers 1937" (Published in London by the Association of British Chemical Manufacturers).

Das in Neuauflage 1937 vom Verband britischer chemischer Fabriken (Association of British Chemical Manufacturers, 166 Piccadilly, London, W 1) herausgegebene Werk „British chemicals and their manufacturers 1937" gibt auf 373 Seiten in sechs Sprachen (englisch, französisch, italienisch, spanisch, portugiesisch und deutsch) eine Zusammenstellung der vom Verband herausgebrachten Chemikalien, deren Hersteller und Gütebezeichnung der Produkte. Das Werk enthält außerdem Listen der Handelsnamen und Warenzeichen. Es wird Chemikalienhändlern auf Wunsch umsonst zur Verfügung gestellt, aber nicht Zwischenhändlern, insbesondere Buchhändlern.

Eingegangene Bücher.

BRETSCHER, E.: Kernphysik. IV und 141 Seiten mit 68 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geh. 12.— RM.

Comptes Rendus (Doklady) de L'Académie des Sciences de L'URSS. Nouvelle Série 1936. Vol. III. Nr. 1 $ 0.40. — Nr. 2 $ 0.40. — Nr. 4 $ 0.40. — Nr. 5 $ 0.50. — Nr. 6 $ 0.50. — Nr. 7 $ 0.50. — Nr. 8 $ 0.50. — Nr. 9 $ 0.50.

Comptes Rendus (Doklady) de l'Académie des Sciences de L'URSS. Nouvelle Série 1936. Vol. IV, Nr. 1. 38 Seiten. Moskau.

Disperse Systems in Gases: Dust, Smoke and Fog. A General Discussion. Reprinted from the „Transactions of the Faraday Society". Seite 1041 bis 1300. (London: Gurney and Jackson 1936.) Geb. 12 s. 6 d. nett.

Enzymologia. Herausgegeben von Carl Oppenheimer. Vol. I. Fasc. 3. (28. Oktober 1936.) S. 161 bis 208. (Den Haag: Dr. W. Junk 1936.) Subskriptionspreis pro Band (etwa 400 Seiten mit vielen Figuren, in 6 Heften). Holl. fl. 15.—.

Hahn, Otto: Applied Radiochemistry. XI und 278 Seiten. (Ithaca, New York: Cornell University Press. — London: Humphrey Milford. Oxford University Press. 1936.) £. —.11.—.

Hopf, Ludwig: Materie und Strahlung. (Korpuskel und Feld.) Verständliche Wissenschaft. 30. Band. VIII und 162 Seiten mit 56 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geb. 4.80 RM.

Handbuch der präparativen Chemie. Herausgegeben von Ludwig Vanino. II. Band. Organischer Teil. 3. neubearb. Aufl. 887 Seiten mit 27 Textabbildungen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1937.) Geh. 45.— RM., geb. 48.— RM.

Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik. Herausgegeben von A. Eucken und K. L. Wolf. Band 8, Abschnitt II. Stuart, H. A. und Trieschmann, H.-G.: Lichtzerstreuung. X, 192, 20 Seiten und 17 S. Tabellen. Mit 76 Figuren im Text. 1936. Geh. 24.— RM. — Band 9, Abschnitt V. Philipp, K.: Kernspektren. XII, 99, 6 Seiten. Mit 42 Figuren im Text. 1937. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.) Geh. 11.20 RM.

Kollmann, F.: Technologie des Holzes. XVIII und 764 Seiten mit 604 Textabbildungen und 1 Tafel. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geh. 66.— RM., geb. 69.— RM.

Löwe, Fritz: Atlas der Analysen-Linien der wichtigsten Elemente. 2. Aufl. IV und 37 Seiten. Mit 16 Tafeln. (Dresden: Theodor Steinkopff 1936.) Geb. 10.— RM.

Mie, Gustav: Die Denkweise der Physik und ihr Einfluß auf die geistige Einstellung des heutigen Menschen. 37 Seiten. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1937.) Geh. 1.— RM.

Mittasch, Alwin: Über Katalyse und Katalysatoren in der Chemie und Biologie. VI und 65 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geh. 3.60 RM.

Mitteilungen der Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H. Wissenschaftliche Leitung: E. H. Schulz. Band 1, Lief. 5. E. K. Offermann: Über die Herstellung und die Eigenschaften von Stahl aus Carbonyleisen. Dortmund, Juni 1936. (Berlin: Julius Springer.) Geh. 3.— RM.

Remy, Heinrich: Grundriß der anorganischen Chemie. XV und 311 Seiten mit 31 Abbildungen und 2 Tafeln. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.) Geh. 6.80 RM., geb. 8.80 RM.

v. Rohr, Moritz: Ernst Abbe's Apochromate. Zur 50. Wiederkehr ihrer ersten Bekanntmachung am 9. Juli 1886. Jena: Carl Zeiß.

v. Weizsäcker, C. F.: Die Atomkerne. Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen. Band II. VIII und 214 Seiten. Mit 40 Figuren und 1 Ausschlagtafel. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1937.) Geh. 14.40 RM., geb. 16.— RM.

Autorenregister von Band 178.

Airola siehe Kauko.

v. Auwers und Hügel, Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen 315.

— Berichtigung und Ergänzung zur Arbeit: „Zur Spektrochemie von Pyridin- und Pyridonderivaten" 322.

Bakker, Zur Thermodynamik der sphärischen Kapillarschicht eines einheitlichen Stoffes 193.

Bertram und Roth, Die Bildungswärmen von Silberchlorid, Silberbromid und Silberjodid 227.

Biastoch siehe Ulich.

Boas-Traube und Volmer, Über die Gültigkeit der Traubeschen Regel für die Grenzfläche flüssig | flüssig 323.

Bredée siehe Cohen.

Brenschede, Eine elektromagnetische Kolbenpumpe für Laboratoriumszwecke 74.

Cohen und Bredée, Der negative Ausdehnungskoeffizient des Jodsilbers 184.

— und van Lieshout, Die Geschwindigkeit polymorpher Umwandlungen. V. Einfluß mechanischer Deformation auf die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Metalle. III. Der Einfluß metallischer Beimengungen. II. 221.

Eisenlohr und Metzner, Über die cis-Zimtsäuren. II. 339.

— — Die Dipolmomente der Chalkone und β-Äthoxychalkone 350.

Erbacher, Die elektrochemische Belegung von Metalloberflächen mit einer einatomaren Schicht edlerer Atome 15.

— Einfluß der Vorbehandlung von Metalloberflächen auf die elektrochemische Abscheidung 43.

Erdey-Grúz, Zur Frage der Grotthusschen Leitfähigkeit der Schmelzelektrolyte 138.

— und Frankl, Über das elektrolytische Wachstum von Metallkristallen. III. Wachstum von Kupferkristallen aus wässerigen Lösungen 266.

— und Kardos, Über das elektrolytische Wachstum der Metallkristalle. II. Wachstum von Silberkristallen aus geschmolzenen Salzen 255.

Frahm siehe Wolf.

Frankl siehe Erdey-Grúz.

Fromherz und Walls, Über die Lichtabsorption und Assoziation der Zinn (II)-Halogenide in wässeriger Lösung 29.

Harteck und Roeder, Aktiver Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bei Drucken bis 20 mm *Hg* 389.

Holst, Beiträge zur Kenntnis der Oxydations-Reduktionspotentiale. III. Über Beziehungen zwischen Redoxpotentialen und Reaktionsgeschwindigkeit 282.

Hrynakowski, Staszewski und Szmyt, Die Gleichgewichtsverhältnisse fest—flüssig in Systemen organischer Komponenten. VI. Mitteilung: Dreistoffsysteme mit beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande 293.

Hückel, Zur Theorie der sterischen Hinderung 113.

Hügel siehe v. Auwers.

Jander und Wickert, Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd 57.
Karaoglanov, Mitfällung von verschiedenen Ionen bei der Fällung von SO_4^{2-} als $BaSO_4$ 143.
Kardos siehe Erdey-Grúz.
Kauko und Airola, Über den p_H-Wert der Bezugslösungen 437.
Kittel, Verwendung der Emaniermethode zu Untersuchungen über die Veränderungen von Oxydgemischen während des Überganges in die chemische Verbindung 81.
Krauss und Saracini, Der Mechanismus der Reaktion von Stickoxyd mit Sauerstoff, Chlor und Brom. III. Bildungsgeschwindigkeit von Nitrosylchlorid 245.
Lange und Martin, Integrale Lösungswärme L_m von $NaCl$ in D_2O—H_2O-Mischungen bei 25° C 214.
Laue siehe Masing.
van Lieshout siehe Cohen.
Martin siehe Lange.
Masing und Laue, Die langdauernde zeitliche Änderung der kathodischen Überspannung an Platin 1.
Metzner siehe Eisenlohr.
Moesveld, Über prinzipiell fehlerhafte Verfahren zur Feststellung der Nichtexistenz von Polymorphie 455.
Molvig siehe Stern.
v. Náray-Szabó, Adsorption und Überspannung 355.
Pruckner siehe Stern.
Reiss, Über Spannungsdissoziationseffekt und flüssige Isolierstoffe 37.
Roeder siehe Harteck.
Roth siehe Bertram.
Saracini siehe Krauss.
Schjånberg, Die Verbrennungswärmen und die Refraktionsdaten einiger Pentensäureester 274.
Schwab, Neuere Versuche mit atomarem Chlor 123.
Specht siehe Vorländer.
Spiegel und Ulich, Lithiumamalgam-Elektroden in nichtwässerigen Lösungsmitteln. (2. Mitteilung über elektromotorische Kräfte nichtwässeriger Ketten 187.
Staszewski siehe Hrynakowski.
Stern und Molvig, Über die Lichtabsorption der Porphyrine X. 161.
— Pruckner, Zur Lichtabsorption der Imido-porphyrine 420.
Szmyt siehe Hrynakowski.
Thiel, Zur Frage nach einer „anschaulichen" Deutung der Osmose und des osmotischen Druckes 374.
Ulich und Biastoch, Sulfat- und Wasserstoffelektroden in wasserfreiem Hydrazin. (3. Mitteilung über elektromotorische Kräfte nichtwässeriger Ketten 306.
— siehe Spiegel.
Volmer siehe Boas-Traube.
Vorländer und Specht, Mechanische Doppelbrechung der Öle im Zusammenhang mit molekularer Struktur und Assoziation 93.

WALLS siehe FROMHERZ.
WICKERT, Allgemeine Betrachtungen über Lösungsmittel, Säuren, Basen und Salze 361.
— siehe JANDER.
WOLF und FRAHM, Über ein Calorimeter zur Ausführung von Messungen an Flüssigkeiten großen Dampfdrucks 411.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

BERTHO und GRASSMANN, Biochemisches Praktikum 78.
BICHOWSKY und ROSSINI, The Thermochemistry of the Chemical Substances 157.
BILTZ, Qualitative Analyse unorganischer Substanzen 410.
British chemicals and their manufacturers 1937. 472.
CARRIÉ, Die Porphyrine, ihr Nachweis, ihre Physiologie und Klinik 472.
DARMOIS, Données Numériques sur le Pouvoir Rotatoire 408.
FRÖHLICH, Elektronentheorie der Metalle (Struktur und Eigenschaften der Materie. Bd. XVIII) 470.
GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlung unter besonderer Berücksichtigung der Röntgenmetallkunde 471.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 55. Uran 76.
— — Stickstoff 337.
— — Aluminium A. Lieferung 1 bis 3. 471.
GRÜTZNER und APEL, Aluminium-Legierungen 338.
JOLIOT-CURIE, GRINBERG, WALEN, Données-Numériques sur la Radioactivité. Physique Nucléaire. Transmutations. Neutrons. Positrons 408.
JORDAN, Anschauliche Quantentheorie 468.
KLEMM, Magnetochemie. Bd. I. 337.
VAN LAAR, Die Thermodynamik einheitlicher Stoffe und binärer Gemische, mit Anwendungen auf verschiedene physikalisch-chemische Probleme 239.
MAC DOUGALL, Physical Chemistry 242.
MAGAT, Données Numériques sur l'Effet Raman. Spectres. Intensités. Modes de Vibration 409.
NIEZOLDI, Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie 77.
OPPENHEIMER, Einführung in die allgemeine Biochemie 244.
PETERSEN, Schwimmaufbereitung. (Wissenschaftliche Forschungsberichte.) Bd. XXXVI 76.
Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch für Mathematik, Astronomie, Physik und Geophysik, Chemie, Kristallographie und verwandte Wissensgebiete 410.
RIECHE, Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik 243.
SWIETOSLAWSKI, Ebulliometrie 241.
Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques 407.
TIMMERMANS, Les Solutions Concentrées, Théorie et applications aux melanges binaires de composés organiques 158.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. I. Vj. 37. 1200.

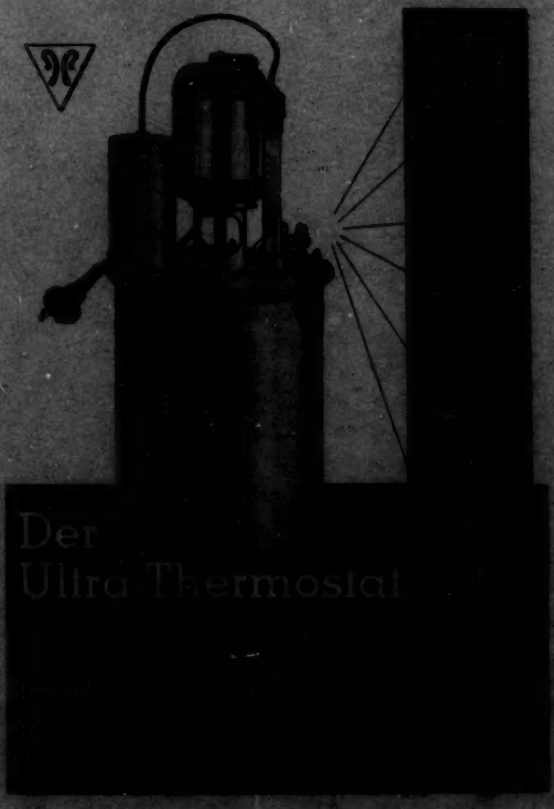
Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit grössere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, dass Korrekturkosten nur in Höhe von 10 % der Satzkosten übernommen werden. Weitere Kosten müssen den Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstraße 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestraße 3, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Würzburg, Keesburgstraße 28.



Prüfungsbericht der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und Angebot durch

Gebrüder Haake, Abt. Apparatebau, Medingen b. Dresden